III
13981

UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE BIOLOGIE, GEOGRAFIE, GEOLOGIE

III - 13981

Neculai Iorga

TERMODINAMICA SISTEMELOR MINERALE

1988

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNIVERSITATEA „AL.I.CUZA" IASI
FACULTATEA DE BIOLOGIE-GEOGRAFIE-GEOLOGIE

NECULAI IORGA

TERMODINAMICA SISTEMELOR MINERALE

B.C.U.- IASI 587115

PENTRU UZUL STUDENTILOR
IASI - 1988

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

47.953
III-13981

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C U P R I N S

1. Introducere.Noţiuni generale.Sisteme termodinamice şi procese termodinamice.Noţiunea de sistem.Stări, parametri de stare.

2. Principiul zero al termodinamicii.

3. Principiul I al termodinamicii.Energia internă şi entalpia.

3.1. Dependenţa energiei interne şi a entalpiei de temperatură.Capacităţi calorice.

3.2. Studiul proceselor izocor,izoterm,izobar şi adiabatic.

3.3. Aplicaţii ale principiului I al termodinamicii

3.3.1. Legea lui Hess.Călduri de transformare.

3.3.2. Legea lui Kirchhoff

3.3.3. Entalpia de formare a mineralelor.

4. Principiul II al termodinamicii.

4.1. Entropia.

4.2. Entropia mineralelor.

5. Principiul III al termodinamicii.

6. Potenţialele termodinamice.Energia liberă şi entalpia liberă.

7. Aplicaţii ale principiului II al termodinamicii. Termodinamica transformărilor minerale.

8. Variaţiile funcţiilor termodinamice cu parametrii de stare.

8.1. Variaţiile funcţiilor termodinamice U,F,S cu T,P,V.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.2.Variaţiile funcţiilor termodinamice H şi G cu temperatura şi presiunea

8.3.Ecuaţiile lui Gibbs-Helmholtz.

8.4.Variaţiile entalpiei libere cu alţi parametri de stare.

8.5.Influenţa temperaturii şi a presiunii asupra condiţiilor de echilibru.

8.6.Parametrii temperatură şi presiune în geologie.

8.7.Calculul lui ΔG la alte temperaturi şi presiuni decît în condiţiile standard.

9.Potenţialul chimic.

9.1.Relaţia lui Gibbs-Duhem.

9.2.Variaţia potenţialului chimic cu compoziţia. Aplicaţii la soluţii.

10.Echilibrul chimic.Legea acţiunii maselor.

10.1.Echilibrul chimic heterogen.

10.2.Ecuaţia izotermei de reacţie.

10.3.Ecuaţiile izobarei şi ale izocorei unei reacţii chimice.

10.4.Aplicaţii la legea acţiunii maselor.

11.Termodinamica soluţiilor minerale.

11.1.Mărimi parţial molare.

11.2.Soluţii minerale ideale şi reale.Entalpia,entropia energia liberă şi potenţialul chimic al soluţiilor minerale.

11.3.Forţa motrice a miscibilităţii.

11.4.Influenţa temperaturii şi a presiunii asupra miscibilităţii mineralelor.

BCU IASI / BIBLIOTECA UNIVERSITARA LIBRARY

11.5.Influenţa stressului asupra solubilităţii mineralelor.

11.6.Influenţa suprafetei de separatie asupra solubilităţii mineralelor.

11.7.Solubilitatea mineralelor solide în apă.

11.8.Solubilitatea gazelor minerale în apă

12.Echilibre de fază în sistemele minerale heterogene.

12.1.Legea fazelor.

12.2.Ecuaţia lui Clapeyron.

12.3.Aplicaţii ale legii fazelor şi ale ecuaţiei lui Clapeyron.

12.3.1.Echilibre în sisteme cu un component.

12.3.2.Transformări solid solid.

12.3.3.Determinarea temperaturii de echilibru a fazelor.

12.3.4.Determinarea presiunii de echilibru a fazelor.

12.3.5.Relaţii dintre temperatura de echilibru a fazelor şi concentraţie.

12.3.6.Adîncimea de echilibru a fazelor în spaţiul geologic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I N T R O D U C E R E

Termodinamica poate fi împărţită în două părţi, termodinamica clasică sau macroscopică şi termodinamica statistică sau microscopică.

Prima stabileşte un formalism fenomenologic, adică caută să găsească relaţii care permit să ne dăm seama de evoluţia posibilă a unui sistem, a unei reacţii chimice etc. Ea ar putea fi numită termodinamică fenomenologică. Relaţiile cu caracter universal fiind bine stabilite asupra unui anumit număr de reacţii abordabile experimental, ea permite, să prevadă reacţiile mai dificil de realizat în practică, să prevadă imposibilul de atins. Interesul pe care îl prezintă constă deci în a calcula şi a prevedea înainte de a experimenta, în a calcula înainte de a începe a discuta.

Totuşi, relaţiile termodinamice nu ne scutesc de a face cercetări experimentale deoarece în relaţiile termodinamice trebue să introducem mărimi ca căldura specifică, căldura de reacţie, dilataţia termică, compresibilitatea etc. care trebuesc determinate experimental.

Relaţiile termodinamicii clasice au reeşit din următoarele două principii:

Primul exprimă faptul că diferitele forme de energie sînt echivalente, niciodată neexistînd o distrugere de energie, al doilea că reacţiile au un sens de evoluţie. Relaţiile termodinamice care dau sensul de evoluţie a unei reacţii sînt consecinţa logică a celor două principii.

BCU Cluj / Central University Library

Relaţiile ca „legea acţiumii maselor", „regula fazelor" au „teorema lui Clapeyron" pot fi deduse fără să se apeleze la nici unul din cele două principii.

In paralel cu termodinamica clasică se dezvoltă termodinamica statistică.Scopul ei este să nu apeleze la determinări experimentale a coeficienţilor termodinamicii clasice.Aceasta se poate realiza numai pe baza ipotezelor asupra naturii materiei pe care o ia în consideraţie.

Termodinamica statistică imaginează„modele" adesea la scară atomică,trece la mărimi macroscopice,coeficienţii termodinamici cu ajutorul statisticii şi dacă modelele au fost corect alese,ea permite să se găsească concordanţa cu experienţa.In acest caz se spune că modelul imaginat dă o idee asupra mecanismului reacţiilor.In acest curs nu vom face apel la termodinamica statistică.

Termodinamica în general permite să prevedem posibilitatea unei reacţii;ea însă nu ne spune dacă reacţia are loc efectiv,precizînd de exemplu viteza de evoluţie;ea ne indică că, dacă toate condiţiile favorabile sînt reunite,reacţia poate avea loc.

Pentru a putea cunoaste modul în care evoluiază o reacţie trebue să facem apel la o disciplină diferită,cinetica chimică.Cinetica,la rîndul ei se împarte în două părţi distincte, cinetica fenomenologică care analizează matematic legea vitezei de evoluţie şi cinetica mecanismelor care se bazează pe „modele"

Termodinamica fenomenelor ireversibile face tranziţia între cinetică şi termodinamica clasică fenomenologică.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procesele geologice, în ultimă instanţă sînt rezultatul interacţiunii cîtorva procese fizice, chimice, în parte biotice.

Dintre acestea, o importanţă deosebită o au următoarele trei:

1. Transformările calitative ale mineralelor, fie ca urmare a schimbărilor de fază, fie ca urmare a reacţiilor chimice dintre diverse minerale.

2. Dizolvarea reciprocă a substanţelor minerale, cu formare de soluţii minerale solide, lichide sau gazoase.

3. Deplasarea sau transportul mantalei terestre de la un loc la altul al planetei.

Transportul de căldură, variaţia suprafeţelor de separaţie a fazelor minerale, în particular variaţia formei şi dimensiunii cristalelor din roci etc. sînt de asemenea procese geologice elementare.

In natură, nici unul din procesele elementare nu apare izolat, deoarece fie că unul presupune existenţa celuilalt, fie că desfăşurarea unuia, declanşează desfăşurarea celuilalt. Insă, în funcţie de condiţii, unul sau altul din aceste procese, poate să deţină rolul dominant. Intr-un proces tectonic, de exemplu, deplasarea maselor de roci este procesul elementar esenţial, depăşind ca intensitate şi amploare celelalte procese elementare posibile, ca de exemplu transformările minerale, în schimb, procesele petrogenetice, magmatice şi metamorfice îndeosebi, sînt prin excelenţă transformări minerale, deşi alte procese ca transferul de substanţă, transferul de căldură etc. sînt nelipsite.

Problemele ridicate de procesele geologice sînt numeroase, în funcţie de punctul de vedere din care sînt studiate.

BCU/UBB/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Printre ele se numără şi acel grup de probleme care se referă la condiţia sensul şi limita desfăşurării spontane a proceselor geologice.

La rezolvarea acestora, termodinamica oferă criteriile echilibrului în sistemele minerale naturale.

Cunoscînd starea reală sau imaginară a substanţei planetare, cu ajutorul termodinamicii putem da cu uşurinţă răspuns la întrebarea dacă această stare este sau nu la echilibru şi deci, dacă în interiorul substanţei există sau nu o tendinţă de desfăşurare a unui proces geologic.

1.1. Noţiunea de sistem

In raţionamentele termodinamice intervin noţiunile schimb de căldură, de lucru mecanic, de materie între ceea ce se studiază şi exterior. Trebue, în prealabil, să definim limita între ceea ce este o transformare interioară şi un schimb. Noţiunea de sistem corespunde acestui scop. Sistemul este definit ca un ansamblu de materiale (roci, minerale, atomi) izolat imaginar în spaţiu.

Geometric un sistem este definit ca un anumit domeniu din spaţiu. Putem face deci distincţia dintre sistemul propriu-zis, sistem interior şi sistem exterior. Un sistem poate fi constituit de o rocă sau de o porţiune dintr-o rocă. Putem considera sistemul format de un cub cu latura de 1 m într-un masiv de granit, sau sistemul format din materia cuprinsă la un moment dat în cub.

Sistemele pot fi supuse la transformări interne, sau la transformări comportînd schimburi de căldură, schimburi chimice etc. cu exteriorul.

Sistem izolat Un sistem izolat este sistemul care nu schimbă nimic cu exteriorul.Sistemele izolate ideale aproape că nu există.Pot fi realizate totuşi.Un amestec de apă şi ghiaţă plasat într-un vas Dewar şi izolat în aşa fel încît să nu schimbe nici căldură,nici substanţă,nici radiaţie,în primă aproximaţie poate fi considerat ca un sistem izolat.

Pămîntul este un sistem în care au loc transformări interne(toate fenomenele care se petrec pe Terra)şi are relaţii cu exteriorul,captarea de radiaţie solară,situarea sa în cîmpul gravitaţional al Soarelui etc.

Schimburi Un sistem poate suferi transformări,le putem imagina că sînt de diferite feluri.Sistemul interior poate să se transforme fără să facă apel la sistemul exterior: se spune că sistemul este izolat.In sistemele izolate nu există schimb de materie,de energie etc. cu sistemul exterior.Vom numi sistem închis acel sistem care schimbă numai energie cu sistemul exterior.Sistem deschis este acel sistem care schimbă materie şi energie cu sistemul exterior.

Se spune că un sistem este adiabatic atunci cînd nu schimbă căldură cu exteriorul.

1.2.Noţiunea de fază.Sisteme omogene

In interiorul unui sistem,pot exista volume omogene limitate de suprafaţe bine definite care le separă de restul sistemului.Se spune că fiecare porţiune omogenă a sistemului constituie o fază.Un sistem format dintr-un lichid,un solid şi un gaz este un sistem în care coexistă trei faze,separate una de alta

de suprafeţe de separaţie.Un sistem format din diferite gaze nu conţine decît o singură fază,in ansamblu sistemul este fizic omogen.Deci un sistem format dintr-o singură fază este un sistem omogen.Sistemele formate din corpuri în stare solidă conţin în general atîtea faze distincte cîte corpuri sînt,afară de cazul pe care îl vom numi soluţii solide perfecte.

Un lichid poate conţine în soluţie alte lichide,gaze sau solide.El este format dintr-o singură fază.Două lichide nemiscibile pot forma două faze distincte.

Un amfibol care conţine cristale de amfibol şi de feldspat dalcosodic conţine ca faze,următoarele:

1.Ansamblul cristalelor de amfibol

2.Ansamblul cristalelor de feldspat

3.Eventual o fază interstiţială foarte puţin abundentă.

Dacă există cristale de zircon sau de magnetit,există faze suplimentare care corespund acestor minerale,indiferent de cantitatea în care sînt prezente.

1.3.Stări,parametri de stare

Un sistem poate suferi transformări datorită unor acţiuni.Un anumit stadiu al unei transformări este descris prin starea sistemului,sau prin stările fazelor constitutive.Acţiunile care determină starea unui sistem pot fi :volum,presiune, temperatură,interacţiuni între mai multe faze,concentraţia lor, cîmp magnetic,cîmp electric,cîmp gravitaţional etc.Le vom numi parametri de stare.Parametri de stare pot fi împărţiţi în două categorii:parametri extensivi şi parametri intensivi.

Parametri extensivi sînt proporţionali cu masa şi cu

numărul de particule din sistem.Este cazul volumului,entropiei cantităţii de materie(masă,număr de particule etc.).Ei sînt aditivi.

Parametri intensivi nu depind de masa sau de numărul de particule ale sistemului.Nu sînt aditivi.Ca exemple citãm:forţa, presiunea,temperatura,potenţialul chimic etc.Impărţirea parametriilor în aceste două categorii nu este lipsită de interes.Există relaţii între cele două tipuri de parametri.

Să considerăm de exemplu parametrul intensiv forţa f şi parametrul extensiv „poziţia" dl.Lucrul forţei este $dW = f\,dl$ sau lucrul de compresie a unui gaz care corespunde unei variaţii de volum dV la presiunea P este $dW = -P\,dV$ sau variaţia căldurii corespunzătoare unei variaţii de temperatură dT suferit de un mol într-un sistem a cărei căldură molară este C $dQ = C\,dT$

Se observă că o energie este produsul dintre un parametru extensiv şi un parametru intensiv,sau în general vom stabili întotdeauna relaţii termodinamice avînd grija să facem suma algebrică a produselor dintre parametri extensivi şi parametri intensivi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.4.Convenţii asupra semnelor schimburilor

Sistemele pot schimba cu exteriorul,materie,energie, volum etc.

S-a convenit să se dea semnul plus schimbului venit din exterior către sistem şi semnul minus în cazul contrar.Ca un exemplu,dacă un sistem primeşte lucru mecanic dW,căldură dQ, sau o cantitate de materie dn,aceste mărimi vor fi afectate de semnul plus;dacă sistemul cedează dW,dQ,dn mediului exterior, aceste mărimi vor fi afectate de semnul minus. Vom menţine această convenţie şi atunci cînd schimbul are loc între mai multe faze ale aceluiaşi sistem.

Fie de exemplu transformarea pe care o suferă un sistem din starea 1 în starea 2,transformare pe care o simbolizăm în felul următor:

$$\sum_1 n_i M_i \longrightarrow \sum^2 n_j M_j$$

n =numărul de moli a constituenţilor i şi j,M masele molare ale aceloraşi constituenţi.In cazul unui exemplu concret

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 = 2\,MgSiO_3$$

Forsterit Cuarţ Enstatit

unde numărul de moli iniţiali sînt $n_1 = 1$ şi $n_2 = 1$ iar numărul de moli care rezultă este egal cu $n_1' = 2$

Dacă această transformare are loc cu degajare de căldură, căldura degajată o vom nota cu -Q sau -H .

Dacă reacţia are loc cu absorbţie de căldură,căldura absorbită va avea semnul plus, +Q sau +H.Altfel spus,aplicarea convenţiei în ceea ce priveşte schimburile de căldură,constă în a da semnul minus reacţiilor exoterme şi semnul plus reacţiilor endoterme.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această convenţie o vom menţine pentru toate modificările oricare ar fi ele;dacă are loc o creştere de volum la trecerea din starea 1 în starea 2,vom da semnul plus acestei variaţii, $+\Delta V$(se poate spune că sistemul a primit volum din exterior în timpul transformării).

2.Temperatura,principiul zero al termodinamicii (Fowler,1928)

Temperatura este parametrul de stare intensiv cel mai important folosit în terodinamică,dar totodată şi cel mai greu de definit.Este o măsură a agitaţiei moleculare din substanţe.

Noţiunea de temperatură a apărut pe baza senzaţiei subiective de cald şi rece.Principiul zero al termodinamicii afirmă că,două corpuri care sînt în echilibru termic cu un al treilea sînt în echilibru termic şi între ele(legea tranzitivităţii echilibrului termic)

Cînd un corp foarte mare este pus în contact cu un corp mic,de temperatură diferită,cel din urmă va lua temperatura primului,fără să i-o modifice simţitor.Acest fapt are două aspecte:

1.Corpul foarte mare poate servi pentru menţinerea temperaturii celui mic la o valoare stabilită,adică poate funcţiona ca termostat.

2.Corpul mic poate funcţiona ca termometru al celui mare dacă se urmăreşte o proprietate variabilă cu temperatura.

Principiul zero al termodinamicii permite compararea temperaturii mai multor corpuri care nu se află în contact între

ele, prin intermediul unui alt corp (termometrul), cu care se pune în contact fiecare.

Drept termometru poate servi orice corp având o proprietate măsurabilă, care variază cu temperatura în mod cunoscut şi reproductibil (dilatarea termică a unor lichide şi a gazelor, forţa electromotrice a termocuplelor, variaţia rezistenţei electrice cu temperatura, termorezistenţele etc.)

Pentru a putea măsura temperatura, este necesar să se aleagă şi scara temperaturilor. Ca şi la alte mărimi, scara termometrică este arbitrară.

Scara Celsius are două puncte fundamentale: punctul de topire al gheţei egal cu $0^{\circ}C$ şi punctul de fierbere al apei la presiunea de 1 atm egal cu $100^{\circ}C$.

Această definiţie ar fi univocă dacă variaţia proprietăţii alese ar fi aceeaşi pentru toate substanţele. Cum acest lucru nu se întîmplă, mai este necesar să se precizeze şi natura substanţei. Cel mai simplu ar fi, dacă ar exista o proprietate care să varieze liniar cu temperatura. O astfel de proprietate se consideră dilatarea termică a gazelor perfecte. Legea lui Gay Lussac permite şi definirea unei scări absolute de temperatură. Dacă se păstrează ca unitate gradul Celzius ($^{\circ}C$), zero absolut se află la $-273{,}16^{\circ}C$ sau temperatura de topire a gheţei este 273,16 K. Acest lucru reese dacă scriem legea lui Gay Lussac pentru un mol de gaz perfect, la presiune constantă

$$\frac{T_{100}}{T_0} = \frac{V_{100}}{V_0} = \frac{30{,}619}{22{,}414} = 1{,}366$$

Prin T_{100} şi T_0 s-a notat temperatura de fierbere şi

de topire a gheţei în scara absolută, V_{100} şi V_0 sînt volumele molare ale gazului perfect în cele două puncte fixe.

$$T_{100} = 1{,}366\ T_0$$

Pe de altă parte $T_{100} - T_0 = 100$ astfel înaît prin înlocuirea lui T_{100}, se obţine $T_0 = 100/0{,}366 = 273{,}16$ K

Unitatea de temperatură termodinamică a fost dată de a 10-a Conferinţă generală pentru măsuri şi greutăţi (1954) care a ales punctul triplu al apei ca punct fix fundamental, atribuindu-i, prin definiţie, temperatura de 273,16 K.

Kelvinul, unitatea de temperatură termodinamică, este fracţiunea 1/273,16, din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

In afar de temperatura termodinamică (simbol T) exprimată în kelvini se foloseşte şi temperatura Celsius (simbol t) definită prin ecuaţia:

$$t = T - T_0, \text{ unde } T_0 = 273{,}16 \text{ K prin definiţie.}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.Principiul I al termodinamicii
(J.P.Joule,R.Mayer,H.Helmholtz,1842)

De noţiunea de temperatură este legată noţiunea de căldură.Pentru a ridica temperatura unui corp,el trebuie să primească o anumită cantitate de căldură,de energie calorică.

Principiul I al termodinamicii afirmă echivalenţa dintre căldură şi lucru mecanic,de unde şi denumirea de principiul echivalenţei.Principiul echivalenţei este un caz particular al principiului conservării energiei,care afirmă că energia nu poate fi nici creiată nici distrusă,dar se pot transforma diferite specii de energie,una în alta.Potrivit principiului echivalenţei,căldura poate fi transformată în lucru mecanic, sau invers,dar în cantităţi strict echivalente;cît dispare dintr-o formă de energie,atîta va apărea din cealaltă.Maşinile termice sînt tocmai nişte dispozitive care produc mereu lucru mecanic prin convertirea unei cantităţi echivalente de căldură. Dacă se notează cu Q cantitatea de căldură şi cu W cea de lucru mecanic,atunci,

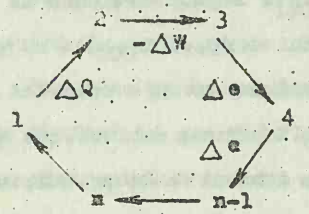
$Q = W$ în presupunerea că Q şi W se măsoară în aceleaşi unităţi.Dacă Q se măsoară în unităţi calorice,iar W în unităţi mecanice,relaţia trebuie scrisă

$W = J\,Q$ Unde J este echivalentul mecanic al unităţii calorice.Unitatea de cantitate de căldură este Joule-ul.In sistemul Internaţional de Unităţi 1 cal = 4,1868 J

Principiul I al termodinamicii poate fi formulat într-un mod mai explicit în felul următor:

Fie un sistem care este locul transformărilor 1—> 2 -

→ 3 → → 1 adică care pleacă din starea 1 şi se reîntoarce în starea 1.Se presupune că transformarea totală este închisă,sau că sistemul a parcurs un ciclu închis.



In cursul acestei transformări,au putut avea loc schimburi de energie de exemplu energie termică (ΔQ),mecanică ($-\Delta W$),electrică ($-\Delta e$) chimică (Δc) etc.

Din echivalenţa formelor de energie putem scrie, $\Delta Q - \Delta W - \Delta e + \Delta e + \ldots\ldots = 0$ deoarece sistemul revine în starea iniţială nefiind distrugere de energie.Putem da următorul enunţ: cînd un sistem suferă o serie de transformări care îl readuc într-o stare finală identică cu starea iniţială,suma algebrică a energiilor schimbate,măsurate cu unităţi convenabile,este nulă.

$$\sum_i E_i = 0$$

Ca exemplu să considerăm sistemul închis constituit dintr-o anumită cantitate de argilă-nisip într-un afloriment (adică la presiune şi la temperatură normală) Sub acţiunea factorilor zişi „externi"amestecul este dus către mare,sedimentează,şi este acoperit de noi sedimente(variaţia energiei mecanice).Apoi,în cursul metamorfismului sistemul este sediul unor reacţii care au loc cu schimbări de energie chimică,termică,mecanică etc.transformîndu-se într-un gnais.Reluat într-o fază orogenă,masa rezultată este dusă la altitudine înaltă,unde este pusă din nou în contact cu atmosfera.Au loc noi reacţii

care transformă roca în amestecul argilă-nisip,care este transportat către zăcămîntul de origine.Starea finală este identică cu starea inițială,sistemul a parcurs un ciclu închis și conform principiului I suma algebrică a energiilor schimbate este nulă.

Energia internă U și entalpia H

In studiul termodinamicii noțiunea de energie internă este de foarte mare interes.Se poate defini energia internă ca energia totală a unui sistem care se găsește într-o anumită stare.Energia internă poate fi în principiu orice formă de energie.De exemplu,o particulă în mișcare undeva în spațiu cosmic,adică departe de orice corp are numai energie cinetică. Energia sa internă este energia cinetică.Dacă particula se mișcă în cîmpul gravitațional al Pămîntului atunci sistemul format din corp și Pămînt are o energie internă formată din energia cinetică și energia gravitațională.Dacă particula este în repaus față de Pămînt,atunci energia internă a sistemului este constituită din energia gravitațională.

Intr-un sistem care conține un reactor nuclear energia internă este energia nucleară,adică energia de legătură ale particulelor componente ale nucleului-nucleoni.

Energia internă este o importantă funcție termodinamică. Ea conține,energia de translație,de rotație,de vibrație a moleculelor și atomilor,energia nucleului,și energia potențială și cinetică a electronilor.In orice sistem izolat,conținutul total de energie internă se păstrează constant.Dacă însă,sistemul

intră în interacţiune energetică cu exteriorul,cedînd sau primind energie,atunci se schimbă energia internă a sistemului, de la starea iniţială U_1 la starea finală U_2.Primul principiu afirmă că energia internă U este o funcţie de stare,adică variaţia, $\Delta U = U_2 - U_1$ nu depinde de calea prin care se trece de la starea iniţială la cea finală.Să presupunem că trecerea de la starea U_1 la starea U_2 a constat într-un schimb energetic între sistem şi mediu sub forma de căldură şi lucru mecanic.

Conform legii conservării energiei,

$$\Delta U = Q + W$$

Această relaţie constituie una din cele mai fracvente exprimări matematice ale primului principiu,fiind numită ecuaţia primului principiu.Ecuaţia poate fi exprimată şi sub forma diferenţială,

$$dU = \partial Q + \partial W$$

Spre deosebire de energia internă U,căldura Q şi lucrul mecanic W nu sînt funcţie de stare,deoarece mărimile acestora depind de căile prin care se trece de la o stare la alta.De aceea,în termodinamică,cantităţile foarte mici de căldură şi lucru mecanic sînt notate cu simbolul diferenţialelor parţiale ∂Q şi ∂W,spre a le deosebi de variaţiile foarte mici ale funcţiilor de stare redate prin simbolurile diferenţialelor totale,dU,dT,dP etc.

Ecuaţia $dU = \partial Q + \partial W$ poate fi integrată între limitele

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_0^Q \partial Q + \int_0^W \partial W \qquad \text{adică, } U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W$$

In cazul în care lucrul mecanic W este un lucru de volum $W = P\,dV$ şi dacă $V = const.$, $dV = 0$, atunci $dU_v = \partial Q_v$

Ecuaţia arată că,la volum constant,căldura absorbită sistem,serveşte exclusiv la creşterea energiei sale interne. Eliberarea de căldură este posibilă numai dacă scade energia internă a sistemului.

La presiune constantă,avînd condiţia dP = 0,expresia dU + P dV poate fi considerată drept diferenţiala totală a funcţiei H = U + PV In adevăr,diferenţiala totală a funcţiei H este:

dH = dU + P dV + V dP şi înlocuind valoare lui

dU = ∂Q - P dV ,obţinem:

dH = ∂Q - P dV + P dV + V dP;rezultă că,

dH = ∂Q + V dP Dacă P = const.,dP = 0 atunci

$dH_p = \partial Q_p$

Ecuaţia arată că,la presiune constantă,căldura absorbită de sistem serveşte exclusiv la creşterea entalpiei sale.

Termenul PV este denumit „energie de volum" şi este egal cu energia necesară pentru a introduce mineralul cu volumul V într-un mediu cu presiunea P.In cazul în care P = 0, energia de volum este zero şi entalpia H este egală cu energia internă U.

Dintre caracteristicile entalpiei,subliniem următoarele:

1.Entalpia este o proprietate extensivă.Ca şi volumul,ea creşte cu masa mineralului.De aceea,în afară de faptul că se fac menţiuni speciale,entalpia se referă la un mol de substanţă.

2.Deoarece U şi PV sînt funcţii de stare,şi entalpia H este o funcţie de stare.

3.Entalpia şi energia internă se exprimă în Jouli,calorii,litri atmosfere sau în orice alte unităţi de exprimare a

energiei.

4.Pentru substanţele solide sau lichide,deoarece produsul PV este neglijabil, $H \approx U$

5.In cazul gazelor perfecte,deoarece PV = RT (pentru un mol de gaz perfect),ecuaţia H = U + PV devine

$$H = U + RT$$

3.1.Dependenţa energiei interne şi a entalpiei de temperatură.Capacităţile calorice.

Pentru procesul izocor $dU_v = \delta Q_v$ .Dacă sistemul primeşte sau cedează căldură la volum constant,se modifică temperatura sistemului,adică,

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = C_v$$

In felul acesta introducem noţiunea de capacitate calorică la volum constant.

In general,se numeşte capacitate calorică (C) raportul dintre cantitatea de căldură dată unui corp într-un proces oarecare şi variaţia respectivă de temperatură $C = \delta Q/dT$

In sistemul internaţional de unităţi SI,C este capacitatea calorică a unui corp a cărui temperatură creşte cu un Kelvin,cînd primeşte cantitatea de căldură de un Joule (J/K)

In condiţii izocore,C_v este capacitatea calorică la volum constant a unui corp,a cărui temperatură termodinamică creşte cu un Kelvin,cînd primeşte cantitatea de căldură de un Joule.

In condiţii izobare. $(dH/dT)_p = C_p$,C_p reprezintă capacitatea calorică la presiune constantă a unui corp,a cărui

temperatură termodinamică creşte cu un Kelvin,cînd primeşte cantitatea de căldură de un Joule.Capacitatea calorică defineşte astfel energia necesară pentru a creşte temperatura mineralului cu un Kelvin.Capacitatea calorică este dependentă de masa mineralului,ea creşte proporţional cu cantitatea de substanţă.De aceea este absolut necesar să precizăm masa la care ne referim.Capacitatea calorică a unui gram de substanţă minerală se numeşte capacitate calorică specifică sau căldură specifică şi se notează cu c.

Capacitatea calorică a unui mol de substanţă se numeşte capacitate calorică molară şi se notează cu C.Notînd masa unui mol cu M,vom avea relaţia $C = M.c$

Pentru aceeaşi cantitate de substanţă,capacitatea calorică a unui mineral este dependentă de condiţiile exterioare, adică de condiţiile izocor (C_v) şi izobar (C_p).Capacitatea calorică izocoră este mai mică decît capacitatea calorică izobară.Diferenţa dintre cele două capacităţi este:

$$C_p - C_v = \frac{V \alpha^2}{\beta}$$

unde α şi β sînt coeficienţii de dilatare şi de compresibilitate.Numai în cazuri excepţionale cînd $\alpha = 0$ şi $C_p - C_v = 0$. Este cazul apei la 4 °C cînd densitatea apei este maximă,egală cu unitatea,şi cînd α îşi schimbă semnul.La 4 °C diferenţa $C_p - C_v = 0$ pentru apă.La gazele perfecte $\alpha = 1/T$ şi $\beta = 1/P$

Introducînd aceste valori în formula de mai sus,pentru gazele perfecte găsim relaţia lui Robert Mayer $C_p - C_v = R$ ($R = 8,315$ J.grad^{-1}.mol^{-1} sau $R = 1,987$ cal.grad^{-1}.mol^{-1})

Pentru mineralele cristalizate diferenţa $C_p - C_v \leq 0,5$ u

$cal.mol^{-1}$,n fiind numărul de atomi din formula mineralului cristalizat.

Capacităţile calorice ale tuturor substanţelor sînt funcţie de temperatură,aşa cum se vede din Fig.1

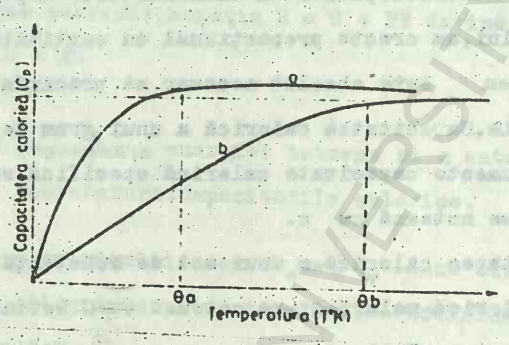


Fig.1. Variaţia capacităţii calorice cu temperatura a-substanţe alcătuite din atomi grei;b-substanţe alcătuite din atomi uşori.

Se vede că la 0 K capacităţile calorice sînt egale cu zero.In intervalul 0 - 100 K creşterea este rapidă pentru toate substanţele,mai rapidă la substanţele formate din atomi grei curba a) decît la substanţele formate din atomi uşori (curba b)

La temperaturi mai mari de 100 K creşterea capacităţii calorice tinde către o constantă care,pentru condiţiile izocore pentru minerale,are valoarea $C_{v\ max} = 3\ R\ n = 24,94 n J.mol^{-1} = 5,9\ n\ cal.mol^{-1}$,iar pentru condiţiile izobare $C_{p\ max.} = 41,57 n\ J.mol^{-1} = 6,2\ n\ cal.mol^{-1}$,n fiind numărul de atomi din formula chimică a substanţei.

Temperatura la care C_v şi C_p ating 90 % din valoarea lor maximă pentru substanţa dată,este denumită temperatura Debye şi se notează cu Θ.

La temperaturi obişnuite şi cu atît mai mult la temperaturi $T > \Theta$, capacitatea calorică a unui mineral este aproximativ egală cu suma capacităţilor calorice ale elementelor componente.

De exemplu la 25 °C capacitatea calorică C_p a calcitului este egală cu;

$$C_{p(Calcit)} = C_{p(Ca)} + C_{p(C)} + 3\ C_{p(O)} = 6,2 + 1,8 + 12 =$$

20 $cal.grad^{-1}mol^{-1}$. Valoarea experimentală 19,56 $cal.grad^{-1}mol^{-1}$

In virtutea aceleiaşi proprietăţi, dacă teoretic un mineral complex se poate descompune în alte minerale mai simple sau în oxizi, capacitatea calorică a mineralului este egală cu suma capacităţilor calorice ale mineralelor mai simple sau ale oxizilor componenţi.

Dacă, de exemplu, flogopitul se poate descompune în feldspat potasic, periclaz şi apă,

$$KAlMg_3Si_3O_{10}(OH)_2 = KAlSi_3O_8 + 3\ MgO + H_2O$$

Flogopit — Ortoză — Periclaz — Apă(vaperi)

atunci,

$$C_{p(Flogopit)} = C_{p(Ortoză)} + 3\ C_{p(Periclaz)} + C_{p(H_2O)_v}$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

3.2.Studiul feritelor precese

Termodinamica studiază procesele reversibile.Un proces reversibil este definit ca o succesiune de stări de echilibru. Între starea inițială și starea finală toate stările intermediare sînt stări de echilibru.Pentru ca în timpul unei transformări sistemul să rămînă în starea de echilibru,transformarea trebuie să se facă cu viteză cît mai mică.Cu cît viteza unui proces este mai mică,cu atît procesul se apropie de procesul reversibil.

Procesele reversibile se pot descompune în cîteva tipuri de procese,tipuri în care unul din parametrii de stare rămîne constant.Dacă volumul este constant,procesul este izocor,dacă presiunea rămîne constantă,procesul este izobar,dacă temperatura este constantă,procesul este izoterm și dacă Q = 0 procesul este adiabatic.

Procese izocore

La aceste procese,volumul rămîne constant și prin urmare dV = 0.Asemenea proces se poate realiza într-un vas în care se găsește un gaz perfect;putem modifica presiunea și temperatura fără să modificăm volumul.

In relația principiului I al termodinamicii,
$dU = \delta Q + P\,dV$ dacă V = const. dV = 0 și deci $(dU)_V = (\delta Q)_V$
adică,într-un proces izocor cantitatea de căldură primită de sistem servește la creșterea energiei sale interne.Pentru un proces finit $\Delta U_V = Q_V$.

In diagrama de stare P - V procesul izocor este reprezentat printr-o dreaptă perpendiculară pe axa abciselor.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Relaţiile de calcul pentru procesul izocor sînt:

$$W = P\,dV = 0$$

$$Q_v = \Delta U_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v\,dT$$

unde $C_v = C_p - R$

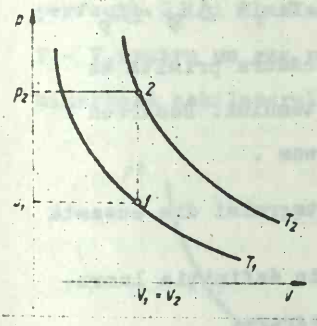
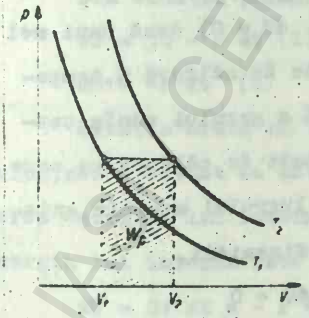


Fig.2 Reprezentarea grafică a unui proces izocor

Procesul izobar

In aceste procese, presiunea sistemului rămîne constantă deci dP = 0, volumul sistemului variază ca urmare a variaţiei temperaturii. In diagrama de stare P - V, procesul se reprezintă printr-o paralelă la axa volumelor



Ca şi în cazul procesului izocor, vom considera că sistemul este format dintr-un gaz perfect, deoarece numai în acest caz ecuaţia de stare are o formă simplă.

Fig.3 Reprezentarea grafică a unui proces izobar

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din ecuaţia principiului I scrisă sub forma.

$dH = \partial Q + VdP$ dacă P = const. $dP = 0$, de unde

$dH_p = \partial Q_p$ iar pentru procesul finit $\Delta H_p = \Delta Q_p$

ceea ce înseamnă că, într-un proces izobar, căldura primită de sistem serveşte la creşterea entalpiei sistemului. Deoarece

$\partial Q_p = dH_p = C_p dT$ prin integrare obţinem .

$$Q_p = H_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$ Valoarea integralei din această

relaţie se obţine din graficul $C_p - T$. Din definiţia lucrului mecanic $dW = -P\,dV$ se obţine prin integrare,

$$W_p = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV = -P(V_2 - V_1)$$

In Fig.3 W_p este egal cu aria haşurată.

Din ecuaţia de stare $PV = RT$, W_p poate fi exprimat şi în termeni de temperaturi extreme:

$$W_p = -R(T_2 - T_1)$$

Procesul izoterm

In condiţii izoterme (T = const. $dT = 0$) dacă unui mol de gaz perfect i se transmite o cantitate de căldură Q, temperatura şi prin urmare şi energia internă a gazului rămîn constante ($dU = 0$) şi deci, întreaga cantitate de căldură pe care o primeşte gazul serveşte la efectuarea lucrului mecanic exterior. Din ecuaţia primcipiului I al termodinamicii,

$dU = Q - P\,dV$ dacă U = const., $dU = 0$

$Q = -P\,dV = -W_T$ şi dacă gazul este perfect $PV = RT$ după înlocuiri şi integrare, obţinem :

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q_T = - W_T = \int_{V_1}^{V_1} PdV = RT \ln V_2/V_1 = - RT \ln P_2/P_1$$

Pentru un proces reversibil izoterm,executat cu gaze perfecte Q_T şi W_T sînt egale şi de semn contrar.În diagrama P - V,pentru un gaz perfect,procesul este reprezentat printr-o hiperbolă echilaterală

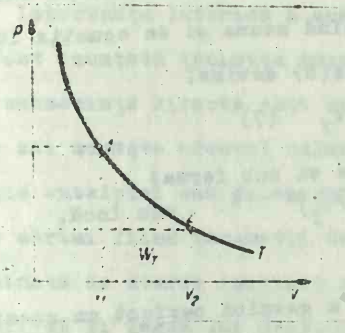


Fig.4.Reprezentarea grafică a unui proces izoterm

Procesul adiabatic

Se numeşte proces adiabatic acel proces în care,între sistem şi mediul înconjurător are loc un schimb de căldură, adică Q = const., $\partial Q = 0$

Din ecuaţia principiului I al termodinamicii,

$dU = \partial Q - P\,dV$ (1)dacă Q = const. $\partial Q = 0$,

$dU = -P\,dV$ (2)

Relaţia arată că lucrul mecanic efectuat asupra sistemului,sau efectuat de către sistem,serveşte exclusiv la creşterea energiei lui interne.În cazul unui gaz perfect,deoarece energia lui internă este funcţie numai de temperatură,

$dU = Cv\,dT = - P\,dV$ sau $dH = Cp\,dT = V\,dP$ (3)

Din ecuaţia de stare a gazelor perfecte PV = RT,P =RT/V şi înlocuind în ec.3 obţinem:

$Cv\ dT = -RT\ dV/V$ sau $Cv\ dT/T = -R\ dV/V$ (4) Presupunînd că Cv este constant, prin integrarea ec.4 obţinem

$$Cv \int_{T_1}^{T_2} dT/T = -R \int_{V_1}^{V_2} dV/V \quad (5)$$ obţinem,

$$\ln T_2/T_1 = R/Cv \ln V_1/V_2 \quad (6)$$

Dacă se introduce raportul celor două feluri de capacitătă calorice Cp / Cv = x şi ţinînd seama şi de ecuaţia lui Robert Mayer, Cp - Cv = R, ecuaţia(6) devine:

$$\ln T_2/T_1 = (x - 1) \ln V_1/V_2 \quad (7)$$

Ecuaţia (7) se poate scrie şi sub forma:

$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{R/Cv} = (V_1/V_2)^{x-1}$ sau încă,

$TV^{(x-1)} = TV^{R/Cv}$

Dacă din ecuaţia de stare a gazului perfect am scoate T = PV/R sau P = RT/V am obţine pentru procesul adiabatic relaţiile

PV^x = const. $TP^{1-x/x}$ = const. şi TV^{x-1} = const.

Pentru gazele monoatomice x = 1,66, pentru gazele biatomice x = 1,40; pentru gazele monoatomice Cv = 3/2 R şi Cp=5/2R iar pentru gazele biatomice Cv = 5/2 R iar Cp =7/2 R

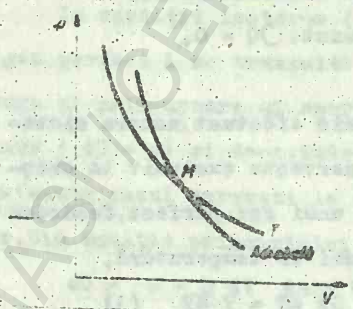


Fig.5. Reprezentarea grafică a unui proces adiabatic.

Dacă se consideră un punct M în diagrama P - V, adiabata este mai înclinată decît izoterma T, deoarece cu creşterea lui V, temperatura trebuie să scadă.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

1.3.Legea lui Hess

Dacă o reacţie chimică poate să aibă loc dintr-o dată sau trecînd prin diferite etape intermediare,căldura reacţiei globale trebuie trebuie să fie aceeaşi pe ambele căi.Această lege a fost enunţată în anul 1836 de către Hess.

Importanţa istorică a acestei legi constă în faptul că ea a fost enunţată înaintea principiului I al termodinamicii a cărui consecinţă directă este de fapt.Căldura de reacţie,sau cum se mai numeşte efectul caloric al reacţiei,este dată de variaţia entalpiei sau de energie internă,în condiţii izoterme. Aceste mărimi fiind parametri de stare,variaţia lor este univoc determinată de starea iniţială şi cea finală a sistemului,ceea ce confirmă şi legea lui Hess.Cu efectele calorice ale reacţiilor chimice se ocupa termochimia,legea lui Hess este numită şi legea fundamentală a termochimiei.Ea se aplică nu numai căldurilor de reacţie chimice,ci tuturor efectelor calorice izoterme, indiferent că este vorba de transformare chimică,trecerea dintr-o stare de agregare în alta,formarea de soluţie,etc.O consecinţă foarte importantă a legii lui Hess este faptul că, în cazul în care o anumită transformare nu se produce într-o singură etapă,ci în mai multe etape succesive,atunci suma efectelor termice ale diferitelor etape intermediare este egală cu efectul termic al procesului direct desfăşurat într-o singură etapă,după cum nici natura substanţelor finale şi nici cantitatea lor,nu depinde de numărul etapelor prin care au fost obţinute din substanţele iniţiale.

In felul acesta,atît ecuaţiile stechiometrice cît şi

cele termochimice pot fi adunate şi scăzute, iar ecuaţiile obţinute vor fi egalităţi corecte, în primul caz între cantităţi de substanţă, în al doilea caz între călduri de reacţie.

In modul acesta pot fi calculate şi efecte termice ale unor transformări ipotetice, care nici nu pot fi realizate sau ale căror efecte termice nu pot fi măsurate experimental, cu toate că reacţiile pot avea loc.

Cunoscînd legea lui Hess, devine inutilă determinarea directă a căldurilor de transformare pentru toate procesele care ar putea interesa, precum şi tabelarea lor pentru aplicaţii ulterioare, deoarece este suficient să se indice numai o serie de efecte termice, din a căror combinare să se poată calcula căldurile de transformare pentru orice proces.

In prezent sînt tabelate următoarele călduri de transformare ale căror definiţii sînt următoarele:

1. Călduri de formare ΔH_f. Se numeşte căldură de formare efectul termic al reacţiei de formare a combinaţiei respective din elemente ($J.mol^{-1}$ sau $cal.mol^{-1}$). Se consideră căldurile de formare a elementelor egale cu zero. Atît elementele cît şi combinaţiile lor se iau în starea de agregare şi în modificaţia în care ele există în condiţii obişnuite. De ex. carbonul ca grafit, apa în starea lichidă, etc.

2. Se numeşte căldură de ardere sau de combustie, efectul termic al reacţiei de ardere a unei combinaţii în oxigen, cu formarea oxizilor superiori ai elementelor respective sau a unor combinaţii din aceşti oxizi.

Puterea calorică $Q_{s,i}$ este căldura de ardere a unităţii de masă sau de volum. Q_s este puterea calorică superioară, iar

Q_i este puterea calorică inferioară).

3.Căldura de dizolvare ΔH_b.Căldura integrală de dizolvare reprezintă căldura care însoţeşte dizolvarea unui mol de substanţă,într-o anumită cantitate de solvent,pentru a obţine o soluţie de concentraţie b (KJ/mol sau Kcal/mol)

4.Căldura de topire ΔH_t.Căldura de topire sau de fuziune a unui solid este căldura necesară pentru a topi unitatea de masă de solid fără variaţie de temperatură (KJ/mol sau Kcal/mol)

5.Căldura de vaporizare ΔH_v.Căldura de vaporizare a unui lichid este cantitatea de căldură necesară pentru a vaporiza unitatea de masă de lichid fără variaţie de temperatură (KJ/mol sau Kcal/mol)

6.Căldura de sublimare $\Delta H_{sub.}$ Căldura de sublimare a unei substanţe este cantitatea de căldură necesară pentru a face să treacă unitatea de masă a unui solid în stare gazeasă, la o temperatură dată (KJ/mol sau Kcal/mol).

Căldura de sublimare a unei substanţe la o temperatură dată este suma căldurilor de fuziune şi de vaporizare,la aceeaşi temperatură.

$$\Delta H_{sub.} = \Delta H_t + \Delta H_v$$

Metoda datelor standard

Să considerăm reacţia:

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 = 2MgSiO_3$$

Forsterit Cuarţ Enstatit

sau în general, $\sum_i n_i M_i \rightleftarrows \sum_j n_j M_j$

Entalpia de reacţie se calculează cu relaţia:

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$\Delta H_r = \sum_j n_j \Delta H_j - \sum_i n_i \Delta H_i \quad \text{adică,}$$

$$\Delta H_r = 2\Delta H_{En}^{\circ} - \Delta H_Q - \Delta H_{Fo}$$

S-a convenit ca să se ia în consideraţie entalpiile constituenţilor la 25°C adică 298 K. şi la presiunea standard de 1 atm, valori care sînt tabelate, pentru toate mineralele cunoscute.

Valorile $\Delta H^{\circ}_{298\,(Fo)}$, $\Delta H^{\circ}_{298(Q)}$, $\Delta H^{\circ}_{298(En)}$ se numesc entalpii standard de formare a fersteritului, cuarţului şi enstatitului. Cifra 298,16 indică temperatura de referinţă, iar ($^{\circ}_{298}$) starea de referinţă sau condiţiile standard.

Se numesc date standard, în cazul acesta particular entalpii standard, variaţia entalpiei de formare ΔH_i a unui mol din substanţa i la temperatura de 298,16 K şi în starea de referinţă definită după cum urmează:

-Faze condensate: T = 298,16 K P = 1 atm. Entalpia standard a elementelor în starea lor stabilă solidă sau lichidă, este luată egală cu zero.

-Faze gazoase T = 298,16 K f = 1 atm; fugacitatea f a gazului este presiunea fictivă la care gazul real are aceleaşi proprietăţi ca şi gazul perfect corespunzător. Entalpia standard a elementelor în starea lor stabilă gazoasă este luată egală cu zero.

-Faze în soluţie. T = 298,16 K a = 1 mol/litru, presiunea exterioară fiind egală cu 1 atm.; a, activitatea reprezintă concentraţia fictivă la care soluţia are aceleaşi proprietăţi ca soluţia ideală corespunzătoare. Entalpia standard a ionului de hidrogen în aceste condiţii este luată egală cu zero.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In general dacă dorim să determinăm entalpia de reacţie a reacţiei:

$\sum_i n_i M_i \rightleftharpoons \sum_j n_j M_j$ este suficient să scriem:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum_j n_j \Delta H^\circ_{298(j)} - \sum_i n_i \Delta H^\circ_{298(i)}$$

De exemplu: $\Delta H^\circ_{298(Fe)} = -2127{,}31$ Kj/mol $= -508{,}1$ Kcal/mol

$\Delta H^\circ_{298(En)} = -1498{,}45$ Kj/mol $= -357{,}9$ Kcal/mol

$\Delta H^\circ_{298(Q)} = -859{,}96$ Kj/mol $= -205{,}4$ Kcal/mol

$\Delta H^\circ_{298(r)} = 2\Delta H^\circ_{298(En)} - \Delta H^\circ_{298(Q)} - \Delta H^\circ_{298(Fe)} = -9{,}4$ Kj /mol

$= -2{,}3$ Kcal/mol

De notat, că pot fi definite entalpiile standard de formare şi din oxizi. De exemplu pentru forsterit şi enstatit putem scrie:

$$2\,MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4$$

$$MgO + SiO_2 = Mg\,SiO_3$$

In acest caz, oxizii stabili în aceste condiţii standard, vor avea entalpia standard egală cu zero ($\Delta H^\circ_{298(MgO)} = -602{,}06$ KJ/mol $= -143{,}8$ Kcal/mol; Factorul de transformare 1 cal = 4,1868 „IT".

3.4. Legea lui Kirchhoff

Pentru a calcula efectul caloric la altă temperatură decît 298 K şi la presiunea standard de o atmosferă, plecînd de la relaţia:

$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_p$, prin integrare vom obţine relaţia:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p^\circ \, dT$$

denumită uneori „legea lui Kirchhoff" care se exprimă în felul următor:„Efectul caloric la o temperatură oarecare este egal cu efectul caloric la temperatura de 298 K la care se adaugă o corecţie egală cu valoarea integralei"

Integrala din această relaţie se calculează din graficul ΔC_p° funcţie de T. Efectul caloric variază foarte lent cu temperatura(cîteva procente pentru cîteva mii de grade),considerent pentru care integrala are o valoare foarte mică (1 -2 % din valoarea lui ΔH la 298 K.

Rezultatul se obţine mult mai repede dacă în locul ecuaţiilor $C_p^\circ = f(T)$ se folosesc capacităţile calorice medii,adică $\overline{C_p}^\circ = f(T)$.Ecuaţia devine:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \overline{C_p}^\circ (T - 298)$$

$\overline{C_p}^\circ$ se calculează pentru reacţia chimică generală

$$\sum_i n_i M_i \rightleftarrows \sum_j n_j M_j$$ cu ajutorul relaţiei generale,

$$\overline{C}_p^\circ = \sum_j \overline{C}_{p_j}^\circ - \sum_i \overline{C}_{p_i}^\circ$$

Pentru transformări care se produc la volum constant,

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta U_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cv \, dT$$ relaţie care serveşte la calculul căldurii de reacţie în cazul exploziilor.Exploziile din punct de vedere termodinamic sînt procese izocore,adiabatice şi puternic exoterme,iar cinetic sînt reacţii înlănţuite cu viteză foarte mare.De aceea temperatura T atinsă în cursul exploziei se calculează cu relaţia:

$$-\Delta U_{298} = \int_{298}^{T} \sum n_i \; Cv_i dT$$

Termenul din stînga se calculează aplicînd relaţia,

$\Delta H = \Delta U + nRT$ pentru condiţii standard, iar cel ... deap din relaţia lui Robert Mayer pentru gaze $Cp = Cv + R$

3.5. Entalpia de formare a mineralelor

Se numeşte entalpie de formare a unui mineral variaţia de entalpie care are loc cînd mineralul se formează din substanţe mai simple.

Teoretic, un silicat complex se poate forma din elemente, din oxizi sau din alţi silicaţi mai simpli. Aşa cum arată observaţiile din natură, precum şi experienţele din laborator, mineralele cu structură chimică complexă nu se formează direct din elementele lor constituiente. Totuşi, teoretic ne putem imagina că toate mineralele din natură se pot forma pe o astfel de cale directă. Efectul caloric care însoţeşte formarea mineralelor direct din elemente se numeşte „entalpie de formare" Hf. Prin definiţie $Hf = Hm - \sum Hi$ unde Hm este entalpia absolută a mineralului, iar $\sum Hi$ este suma entalpiilor tuturor elementelor constituiente ale mineralului, aflate în stare independentă şi în aceleaşi condiţii fizice ca mineralul.

In funcţie de valorile pe care le au Hm şi Hi, entalpia de formare Hf a unui mineral poate să fie pozitivă, negativă sau zero. Dacă mineralul este un element nativ (Au, Ag etc.) deci o substanţă monoatomică, Hm = Hi şi deci Hf = 0.

Excepţie fac acele elemente native care apar în mai multe modificaţii polimorfe. In acest caz, entalpia uneia din modificaţii este egală cu zero. De exemplu, la carbon, care în natură se găseşte ca grafit sau ca diamant, etalonul este grafitul care are entalpia de formare zero.

BCU/UBB CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diamantul are entalpia de formare $\Delta Hf_{(diamant)}$ = + 1,895 KJ/mol = 0,453 Kcal/mol şi reprezintă efectul termic al trecerii grafitului în diamant.

In practică, modificaţia etalon se ia aceea care are stabilitatea cea mai mare în condiţii standard (T = 298 K şi P = 1 atm) De aceea, toate celelalte modificaţii au entalpii de formare pozitivă, căci, pentru a se ajunge la formarea lor, este necesară o absorbţie de căldură.

Pentru mineralele compuse din mai multe elemente, $Hm < \sum Hi$, şi deci întotdeauna, Hf are valori negative.

In cazul proceselor izocore, căldura de formare este egali cu diferenţa dintre energiile interne şi în acest caz putem vorbi de energia internă de formare Uf.

Reacţiile minerale din condiţiile terestre se desfăşoară mai degrabă la presiune constantă decît la volum constant.

De aceea, interesul geologilor este îndreptat mai ales spre entalpiile de formare a mineralelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.Principiul II al termodinamicii

Principiul I al termodinamicii exprimă conservarea energiei în cursul unei transformări pe care o suferă un sistem,transformare în care intervin lucru W,căldura Q şi o anumită variaţie a energiei interne ΔU a sistemului.

Principiul I al termodinamicii stabileste bilanţul energetic fără să indice sensul în care se petrec fenomenele naturale.Procesele naturale au un anumit sens spontan egal cu sensul în care decurge fenomenul fără a se consuma lucrul mecanic din exterior.

Principiul II al termodinamicii determină condiţiile în care un proces poate decurge spontan,cantitatea de lucru mecanic cedată,respectiv consumată,precum şi limita desfăşurării spontane a proceselor,adică starea corespunzătoare echilibrului în condiţiile de presiune,temperatură,concentraţie etc. examinate.Aceste obiective ale principiului II permit stabilirea condiţiilor exterioare sistemului examinat pentru ca un proces să poată decurge în sensul urmărit şi în măsura dorită, ceea ce prezintă o foarte mare importanţă atît pentru teorie, cît şi pentru rezolvarea multor probleme cu caracter aplicativ.

De fapt,procesele prin care un sistem se transformă dintr-o stare iniţială într-o stare finală sînt de două feluri:

-procese reversibile în care sistemul trece prin stări de echilibru succesive foarte apropiate,repetîndu-se toate stadiile procesului atît într-un sens cît şi în celălalt,

-procese ireversibile,care decurg spontan într-un sens, iar în sens invers nu au loc fără aport de energie din afară.

(de exemplu căldura trece spontan de la corpul cald la corpul rece,gazele comprimate din interiorul terrei se deplasează spre exterior etc.)Prin procese ireversibile,sistemele se apropie sau tind către starea de echilibru.

Principiul II al termodinamicii studiază echilibrele atît fizice cît şi chimice.Orice sistem care nu este în echilibru suferă o serie de transformări ireversibile pentru a ajunge la echilibru.Procesele spontane duc deci la echilibru. Cu alte cuvinte,principiul II arată sensul şi limita pînă la care se pot desfăşura procesele spontane,care nu cheltuiesc lucru mecanic din afară.

Principiul II al termodinamicii a fost descoperit de Sadi+Carnot (1824) care a dat următoarea formulare:„Este imposibil a face să treacă căldura de la o sursă rece la o sursă caldă fără cheltuială de energie".

Se numeşte sursă de căldură la temperatura T un corp care este în mod uniform la temperatura T şi care se află în asemenea condiţii încît poate schimba căldură,dar nu şi lucru mecanic,cu corpurile înconjurătoare.O masă de apă care se găseşte uniform la temperatura T,poate fi considerată o sursă de căldură,pentru că volumul ei rămîne practic constant.

Acum sîntem în măsură să dăm enunţul celui de al doilea principiu în următoarea formă:

«Este imposibil de realizat o transformare al cărei unic rezultat final să fie o transformare în lucru mecanic a căldurii luate de la o sursă de temperatură uniformă (postulatul lui Lord Kelvin,1852).

O maşină care ar putea să efectueze un astfel de proces

ciclic,care ar putea produce deci o cantitate nelimitată de lucru mecanic exclusiv pe seama energiei termice a mediului a fost denumită de Ostwald,perpetuum mobile de speţa doua.Principiul II este astfel citat ca legea imposibilităţii realizării unui perpetuum mobile de spaţa a doua.

Principiul II poate fi enunţat şi în modul următor: „Este imposibil de realizat o transformare al cărei unic rezultat final să fie o transformare a căldurii de la un corp cu o temperatură dată,la un alt corp cu o temperatură mai înaltă" (postulatul lui Clausius).Plecînd de la postulatul lui Clausius vom alege următoarea definiţie a principiul II:

„Două corpuri care se găsesc la temperaturi diferite schimbă căldură în aşa fel încît căldura se scurge în mod spontan de la corpul mai cald la corpul mai rece".

Matematic, $$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Randamentul transformării va fi:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Randamentul transformării va fi cu atît mai mare cu cît diferenţa de temperatură dintre sursa caldă (T_1) şi sursa rece (T_2) va fi mai mare.Randamentul va fi maxim,egal cu unu,cînd $T_2 = 0$,sizere cînd $T_1 = T_2$

Diferenţa Q_1-Q_2 este tocmai acea parte a căldurii primită de la emiţătorul de căldură care s-a transformat în lucru mecanic W.

4.1.Entropia,capacitatea termică

Conceptul de entropie care provine de la grecescul trope,schimbare sau întrecere a fost introdus în jurul anului 1850 ca o mărime termodinamică în analiza randamentului mașinilor cu vapori.S-a arătat că un sistem nu poate produce lucru mecanic în cursul unei transformări a lui, decît dacă trece de la o temperatură superioară T_1 la una mai joasă T_2.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

O consecință importantă care reesă din această ecuație este aceea că lucrul mecanic se obține în condiții reversibile și că nu depinde numai diferența T_1-T_2 ci și de valoarea absolută a temperaturii T_1.S-a căutat de aceea o relație între cantitatea de căldură Q pierdută sau primită de sistem,și temperatura T la care are loc schimbul.

Scăzînd din unitate partea dreaptă și partea stîngă a ecuației de mai sus,se obține:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{și} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Raportul Q/T sau $\partial Q/T$ se numește căldură redusă și a fost notat de Clausius cu S respectiv dS

Entropia este un parametru de stare ca și energia internă și entalpia.

Combinînd relația $dS = \partial Q/T$ cu ecuațiile diferențiale ale principiului I a termodinamicii,se obțin ecuațiile care leagă între ele cele două principii:

$$dU = T\,dS - P\,dV \quad \text{și}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

Integrarea ecuației

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \delta Q/T$$

dă variația de entropie într-o transformare de la starea 1 la starea 2. Astfel, pentru o transformare izotermă reversibilă, vaporizare, topire, transformări aletropice etc.

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

unde Q reprezintă cantitatea de căldură necesară transformării respective la temperatura T la care are loc transformarea, S_1 și S_2 fiind entropiile molare în cele două stări.

Dacă este o transformare adiabatică reversibilă $dS = 0$ deoarece $\delta Q = 0$.

In cazul în care în sistem se produce o transformare izotermă ireversibilă, atunci, $\Delta S > Q/T$, iar pentru o transformare adiabatică ireversibilă $\Delta S > 0$, deoarece $Q = 0$

Unități de entropie:

In sistemul internațional unitatea de entropie este J/mol,K dedusă din ecuația $dS = \delta Q/T$, ecuație care arată, creșterea entropiei unui sistem care primește o cantitate dă căldură de un Joule la temperatura termodinamică constantă de un Kelvin, fără să aibă loc vreo schimbare ireversibilă.

Entropia masică este dată de relația

$s = S/m$ J/Kg.K și reprezintă entropia unui sistem cu masa de 1 Kg, a cărui entropie este de 1 Joule pe Kelvin.

In afară de unitatea de entropie J/mol.K se mai folosește încă în practică ca unitate de entropie cal/mol.K (u.e.)

In concluzie,nu este uşor să se interpreteze semnificaţia fizică a entropiei.

1.In procesele reversibile,la echilibru,entropia rămîne neschimbată.

2.In procesele spontane,ireversibile,care decurg în sisteme care nu permit un schimb de căldură cu mediul exterior, variaţia entropiei este pozitivă,entropia creşte.(de ex.trecerea căldurii de la un corp cald la altul rece,cristalizarea unui lichid subrăcit,etc.)De asemenea,în reacţiile chimice care decurg spontan în procese izolate,entropia creşte.

3.Entropia este o măsură a reversibilităţii şi a ireversibilităţii termodinamice a oricăror transformări fizice sau chimice.

4.2.Entropiile mineralelor

Sînt cunoscute entropiile multor minerale în intervalul de temperaturi 298 - 2000 K şi presiunea de o atmosferă.In tabelul Nr.1 sînt date valorile entropiilor unor minerale în condiţii standard.Putem face următoarele remarci:

1.La elementele native nu există nici o corelaţie între masa atomică şi entropie.In schimb există o legătură între entropie şi duritate.Elementele cu duritate mică au entropii mai mari decît elementele dure.Explicaţia o găsim în capacităţile calorice diferite ale celor două categorii de elemente.

Capacităţile calorice Cv ale substanţelor au valori zero la 0 K.Pe măsură ce creşte temperatura,valorile capacităţiler calorice cresc,tinzînd spre valoarea maximă 3 R n,unde

Tabelul nr.1

ENTROPIILE SI VOLUMELE MOLARE ALE UNOR MINERALE, LA TEMPERATURA DE 298°K SI PRESIUNEA DE 1 ATMOSFERA (Robie şi Waldbraum, 1968)

Denumirea mineralului	Formula	Entropia (în u.e.) cal/mol.K	Volum molar (în cm.c)	Sistemul de simetrie
Argint nativ	Ag	10,20	10,270	cubic
Aur nativ	Au	11,31	10,215	cubic
Grafit	G	1,372	5,298	hexagonal
Diamant	C	0,568	3,4166	cubic
Cupru nativ	Cu	9,97	7,113	cubic
Fier nativ	Fe	6,52	7,092	cubic
Mercur nativ	Hg	18,17	14,820	
Oxigen(gaz)	O_2	48,990	24465,0	
Plumb	Pb	15,55	18,267	
Platină	Pt	9,95	9,09	cubic
Sulf rombic	S	7,60	15,511	rombic
Sulf monoclinic	S	7,78	16,49	monoclinic
Siliciu	Si	4,50	2,056	
Zinc	Zn	9,95	9,160	
Covellină	CuS	15,95	20,42	hexagonal
Calcozină	CuS_2	28,86	27,475	
Troilit	FeS	14,42	18,20	hexagonal
Cinabru	HgS	19,72	28,416	trigonal
Metacinabarit	HgS	23,0	30,169	cubic
Galena	PbS	23,0	30,169	cubic
Blendă	ZnS	13,77	23,83	cubic
Wurtzit	ZnS	16,56	23,846	hexagonal
Diopsid	$CaMgSi_2O_6$	66,09	66,09	monoclinic
Clinoenstatit	$MgSiO_3$	16,22	31,47	monoclinic
Jadeit	$NaAlSiO_2$	31,90	60,40	monoclinic
Tremolit	$Ca_2Mg_3Si_8O_{22}(OH)_2$	139,19	272,92	monoclinic
Anortit	$CaAl_2Si_2O_8$	48,45	100,79	triclinic
Microclin	$KAlSi_3O_8$	52,47	108,72	triclinic
Sanidină	$(K,Na)AlSi_3O_8$	56,84	109,05	monoclinic
Ortoclaz	$KAlSi_3O_8$	63,28	116,5	

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

R este constanta universală a gazelor, iar n este numărul atomilor din formula chimică a substanţelor.

La elementele native, valoarea maximă a capacităţilor calorice este tot 3R, însă temperaturile la care Cv se apropie de 3R diferă foarte mult, funcţie de duritatea elementelor.

Astfel, la elementele moi capacităţile calorice cresc mult mai repede cu temperatura decît la elementele dure. De aceea, în intervalul 0 - 300 K elementele cu durităţi mici au capacităţi calorice mai mari, deci şi entropii mai mari decît elementele mai dure.

2. În cazul elementelor native, precum şi al substanţelor minerale complexe cu două sau mai multe modificaţii polimorfe se observă o legătură între volumul molar şi entropie, în sensul că modificaţiile cu volumul molar mai mare au şi entropii mai mari. Pentru cele mai multe cazuri, diferenţa ΔV dintre entropiile acestora se află în următorul raport $\Delta S / \Delta V = \alpha / \beta$ unde α este coeficientul de dilatare izobară, iar β coeficientul de compresibilitate izotermă.

3. O relaţie mai puţin fermă există între entropie şi simetrie. În general modificaţiile cu simetrii superioare au entropii mai mari decît modificaţiile cu simetrii mai scăzute.

Există o excepţie, cum este cazul perechilor diamant-grafit, sulf rombic-sulf monoclinic.

4. O caracteristică deosebit de importantă a entropiilor mineralelor este aditivitatea. S-a observat că entropiile cresc odată cu numărul atomilor din formula chimică a mineralului şi, în general putem considera că entropiile mineralelor complexe reprezintă o sumă a entropiilor elementelor constituente.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

eventual a oxizilor constituenţi.De exemplu ,entropia troilitului Fe S este S°_{298}= 14,42 cal/mol.K,iar suma entropiilor Fe si sulf monoclinic este 14,30 cal/mol.K ,entropia clinoenstatitului $MgSiO_3$ este 16,22 cal/mol.K iar suma entropiilor oxizilor constituenţi MgO şi SiO_2 este 16,32 cal/mol.K

Pentru mineralele mai complexe,care teoretic pot fi descompuse în minerale mai simple,entropia mineralului complex poate fi considerată ca o sumă a entropiilor mineralelor mai simple.De exemplu,entropia gipsului $S^{\circ}_{298(Gips)}$=37,00 cal/mol K iar suma entropiilor anhidritului $S^{\circ}_{298(CaSO_4)}$ = 25,5 cal/mol K si a apei solide $S^{\circ}_{298(H_2O)}$= 10,68 cal/mol K.Un alt exemplu, entropia dolomitului 37,09 cal/mol K este suma entropiilor calcitului 22,15 cal/mol K şi magnezitului 15,7 cal/mol K.

Din exemplele de mai sus se vede că entropia mineralului determinată experimental,coincide aproape perfect cu entropia calculată prin adiţie.In aceste cazuri observăm că între volumele molare şi volumele molare calculate prin adiţie este o diferenţă ΔV foarte mică sau nulă.De exemplu,volumul molar real al dolomitului este 64,34 cm^3,iar cel calculat 64,952 cm^3 (ΔV = 0,612 cm^3 iar ΔS = 0,26 cal/mol K).

In alte cazuri,entropia mineralelor,complexe,calculate prin adiţie,nu concordă cu entropia dedusă experimental.De ex. în cazul muscovitului S°_{298}= 69 cal/mol K în timp,ce entropia calculată prin adiţie este S°_{298} = 77 cal/mol K

Diferenţe apar la toate mineralele hidroxilate şi în cazul modificaţiilor polimorfe,unde entropiile calculate prin adiţie au o singură valoare pentru toate modificaţiile aceleiaşi substanţe,în timp ce entropiile experimentale diferă.

In cazul mineralelor hidroxilate(hidratate),neconcordanţa dintre entropiile calculate şi cele determinate experimental se poate datora unei incertitudini asupra valorii entropice care trebuie acordată apei din reţea.S-a propus cifra 9,4 cal/mol K pentru apa de reţea.Acceptînd această valoare, unele discordanţe dintre entropiile calculate şi cele determinate experimental se atenuiază sensibil.O astfel de corecţie rămîne aplicabilă la un număr redus de cazuri.Pentru cazurile cele mai numeroase,diferenţele ΔS dintre entropiile calculate şi cele reale se reduc sau chiar se elimină complet,dacă se face o corecţie de volum.Intr-adevăr,diferenţele sensibile de entropie apar numai în cazurile cînd există o inegalitate între volumele molare calculate şi cele reale.Notînd ,diferenţele dintre volumul calculat şi cel real cu ΔV,la plus ΔV corespund diferenţe de entropie de $+\Delta S$ şi invers. Inmulţind diferenţa ΔV cu raportul α/β obţinem corecţia de volum a entropiei pe care o vom nota cu ΔS^V.Să luăm exemplu jadeitului $NaAlSi_2O_6$.Presupunînd că el se formează din nefelin (Na,K) $(Al,Si)_2O_4$ şi cuarţ SiO_2,vom obţine o entropie calculată egală cu 39,60 cal/mol K,valoare mult prea îndepărtată de cea determinată experimental 31,90 cal/mol K.Notînd cu $\Delta S = (S^o_{298(Nef.)} + S^o_{298(Cuarţ)}) - S^o_{298(Jad.)} = + 7,7$ cal/mol K şi cu $\Delta V = (V_{Nef.} + V_{Cuarţ}) - V_{Jad.} = 16,448$ cm^3,corecţia de volum a entropiei ΔS^V va fi: $\Delta S^V = -\alpha/\beta\ 16,448 = 0,6$ cal/cm^3.g $.16,448 = 9,8$ cal/mol K

Aplicînd corecţia ΔS^V la valoarea entropiei dedusă prin adiţie,obţinem 39,60 - 9,8 = 29,80 cal/mol K,valoare care se apropie destul de mult de valoarea determinată experimental.

Aceste corecţii pot fi aplicate numai dacă sînt cunoscute raporturile dintre coeficienţii de dilatare izobară α şi de compresibilitate izotermă β. In general raportul α/β variază de la un mineral la altul, fiind de exemplu: 0,6 la jadeit, 0,2 la albit, 0,4 la nefelin, 1,05 la corindon, 0,9 la hematit, 0,7 la forsterit, 1,2 la periclaz, e,24 la calcit. Aceasta arată că la majoritatea mineralelor solide, raportul α/β oscilează între 0,3 şi 1,3 cal/cm^{3}grad.

Există şi cazuri cînd corecţia de volum nu dă rezultate satisfăcătoare. Chiar şi în cazul examinat al jadeitului, rămîne totuşi o diferenţă de cca. 2 cal/mol K între valoarea calculată şi cea determinată experimental. In aceste cazuri, va trebui să ţinem seama de existenţa unei dezordini interioare şi deci a unei entropii de configuraţie determinată fie de imperfecţiunea reţelelor, fie de amestecuri izomorfe specifice tuturor mineralelor solide.

α este coeficientul de dilatare izobară a unui corp al cărui volum s-ar dubla, la presiune constantă, cînd temperatura sa creşte cu 1 Kelvin $\alpha = 1/V\ (dV/dT)_p\ (1/K)$

β este coeficientul de compresibilitate izotermă al unui corp, al cărui volum s-ar înjumătăţi la temperatură termodinamică constantă, cînd presiune a creşte cu un Newton pe metru patrat $\beta = 1/V\ (dV/dP)_T$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.Principiul III al termodinamicii

Ireversibilitatea anumitor procese ridică următoarea întrebare: care este legea naturală care determină dezvoltarea spontană ireversibilă a acestor procese?

Un prim răspuns este că procesele au loc în mod spontan cînd energia sistemului descreşte adică cînd sistemul cedează energie şi trece într-o stare mai săracă în energie,deci mai stabilă.Acest singur criteriu nu poate explica satisfăcător sensul tuturor proceselor spontane.De exemplu,amestecarea a două gaze şi uneori a două lichide,procese care se produc spontan,nu are loc cu schimb notabil de energie.

Există o a doua tendinţă naturală şi generală care contribuie,alături de descreşterea energiei,la hotărîrea sensului în care se desfăşoară procesele:tendinţa spre o stare de mai mare probabilitate,care este starea de dezordine,de amestecare de haos.

Ireversibilitatea este rezultanta acestor două tendinţe naturale şi universale. Criteriul de apreciere a posibilităţii şi sensului proceselor spontane este entropia.Sistemele izolate pot decurge spontan numai în procesele care duc la creşterea entropiei;procesul încetează cînd s-a ajuns la entropia maximă pentru condiţiile date.

Entropia este deci o măsură a probabilităţii termodinamice.In teoria mecanicii statistice valoarea entropiei este dată de relaţia:

$S = K \ln P$ unde,

K este constanta lui Boltzmann $K = 1,38066.10^{-23}$ J/K

P-numărul de probabilităţi microscopice

Ilustrarea probalistică a teoriei de mai sus este dată de exemplul clasic al mărului care cade din cepac pe pămînt. Mărul căzut pe pămînt nu poate folosi energia calorică a moleculelor sale şi ale pămîntului pentru a se ridica la înălţimea iniţială.Pentru aceasta ar trebui ca toate moleculele mărului să se miste,la un moment dat,simultan în aceeaşi direcţie,în sus.Fenomenul nu este teoretic exclus,dar este extraordinar de improbabil.Practic este exclus.

Toate sistemele din natură tind către starea de cea mai mare probabilitate şi aceasta este starea de cea mai mare dezordine moleculară,de egalare a temperaturilor,presiunilor şi concentraţiilor ca şi starea de echilibru chimic.

Cînd un sistem izolat termic tinde spre starea de probabilitatea cea mai mare,entropia sa creşte.

Gazele au entropie mai mare decît lichidele,căci moleculele lor au o libertate mai mare de mişcare decît moleculele lichidelor,sînt în stare de mai mare dezordine.Din acelaşi motiv,lichidele au entropie mai mare decît solidele,iar amestecul a două gaze are entropia mai mare decît cele două gaze separat.

Probabilitatea termodinamică a sistemului poate fi considerată ca o sumă de două probabilităţi,P_c probabilitatea de configuraţie şi P_t probabilitatea termică .

$$P = P_c + P_t$$

Probabilitatea de configuraţie P_c,este funcţie de numărul total de aranjamente posibile a celor N molecule din volumul

V, la presiunea P şi la temperatura T în V spaţii unitare.

Probabilitatea termică P_t este dată de probabilităţile de echipartiţie a energiei pe grade de libertate.

Rezultă că entropia de configuraţie va fi:
$S_c = K \ln P_c$ iar entropia termică $S_t = K \ln P_t$. Entropia totală $S = S_c + S_t = K \ln P_c + K \ln P_t = K(\ln P_c + \ln P_t)$

Distincţia dintre probabilitatea termică şi probabilitatea de configuraţie este convenţională. Ambele probabilităţi au sens numai dacă admitem o mişcare dezordonată într-un spaţiu limitat, întreţinută de energia termică a sistemului.

Entropia este tocmai măsura gradului de dezordine a sistemelor termodinamice, fiind proporţională cu logaritmul natural al probabilităţii

$S = K \ln P$

Principiul III al termodinamicii cunoscut şi sub denumirea de „teorema căldurii a lui Nernst" sau de „postulatul lui Plank" nu introduce mărimi de stare noi, ci este consacrat determinării entropiei în valoare absolută, deosebit de importantă pentru studiul reacţiilor chimice la echilibru.

De exemplu, pentru procesele izobare, creşterea entropiei este dată de ecuaţia:

$dS_p = \frac{Cp}{T} dT$ ecuaţie care poate fi integrată între 0 K şi T K

$$\int_0^T dS = \int_0^T Cp/T \, dT \qquad S_T = S_{0,K} + \int_0^T Cp/T \, dT$$

Calcularea numerică a mărimii S_T presupune cunoaşterea capacităţilor calorice a substanţelor funcţie de temperatură, începînd de la 0 K. Integrala se calculează din date experimentale, însă valoarea pentru S_{0K} este precizată tocmai de principiul

III al termodinamicii enunţat de Plank sub forma următorului postulat „Entropia unui corp solid sub forma unui cristal perfect ,la 0 K,este egală cu zero".

Prin cristal perfect se înţelege o structură cristalină în care particulele materiale sînt situate în nodurile reţelei cristaline şi cu orientare reciprocă identică.Pe considerente statistice,entropia unui gaz perfect la 0 K = 0.La lichide şi la solide variaţia entropiei funcţie de P şi V este neglijabilă şi în calcule va interveni doar variaţia entropiei funcţie de temperatură,adică trebuie să se cunoască Cv respectic Cp funcţie de temperatură în domeniul de temperatură considerat.Cp se poate măsura pînă la 15 - 20 K.La temperaturi mai mici,determinările sînd dificile.

Pentru procesele izobare formula de calcul pentru entropie în valoare absolută,la o anumită temperatură,trebuie să ia în considerare şi transformăcile de fază,alături de procesele de încălzire,deoarece şi acestea sînt însoţite de variaţia entropiei adică,

$$S^{\circ}_{T} = \int_{0\ K}^{T_t} Cp^{\circ}_{(s)}/T\ dT + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} Cp^{\circ}_{(l)}/T\ dT + \frac{\Delta H_v}{T_f} + \int_{T_f}^{T} Cp^{\circ}_{(g)}/T\ dT$$

ecuaţie care presupune cunoaşterea lui Cp (respectiv Cv) în domeniile de temperatură considerate: $Cp^{\circ}_{(s)}$ în intervalul 0 K - T_t; $Cp^{\circ}_{(l)}$ în intervalul T_t - T_f şi $Cp^{\circ}_{(g)}$ în intervalul T_f - T.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Excepţii la principiul III al termodinamicii

Nu cunoaştem excepţii la principiul III al termodinamicii aşa cum a fost formulat de Plank:entropia unei substanţe pure sub forma unui cristal perfect este zero la zero absolut.

Există cîteva substanţe cristaline pure care reţin o anumită cantitate de entropie cînd sînt răcite,la temperaturi joase,în condiţii de laborator.Un exemplu este protoxidul de azot N_2O,care la temperaturi joase are o entropie reziduală de 4,77 J./grad mol.O explicaţie acceptată a entropiei reziduale constă în faptul că,în condiţiile experienţei,cristalul de N_2O nu este perfect ci este un cristal dezordonat.Molecula este liniară,cu atomul de oxigen la un capăt.Dacă cristalul ar fi perfect,structura lui ar fi reprezentată în felul următor:

NNO	NNO	NNO	NNO	NNO	NNO	. . . .
ONN	ONN	ONN	ONN	ONN	ONN	. . . .
NNO	NNO	NNO	NNO	NNO	NNO	. . . .

In fiecare poziţie din cristal molecula are o singură orientare: atomul de oxigen la dreapta în primul rînd,la stînga în rîndul următor şi aşa mai departe.

Atomul de oxigen şi atomul de azot au dimensiuni apropiate şi sarcini electrice apropiate de zero(momentul electric de dipol este de numai 0,0346 $\mathring{A}$)Diferenţa de energie dintre cele două orientări,poate fi atît de mică,încît aceste orientări să fie aproximativ egal de posibile,în condiţiile de măsurare ale lui Cp.

Multiplicitatea cristalului ar fi 2^N dacă fiecare moleculă ar putea avea una din cele două orientări independent de moleculele adiacente.

Pentru a înţelege deoe cristalul este dezordonat la temperaturi cu ceva mai mici decît punctul de solidificare 183 K,molecula se poate răsuci usor în cristal şi poate avea două orientări aproximativ egale de probabile(diferenţa de energie fiind mult mai mică decît KT E =3/2 KT).La temperaturi mai joase,viteza de schimbare a vitezei este extrem de mică şi moleculele sînt„îngheţate" într-una din cele două orientari,în general întîmplător.

S-a stabilit,că si oxidul de carbon are o entropie reziduală în jur de 4,5 J/grad mol.Aceasta,este de asemenea atribuită aceluiaşi tip de dezordine.

6.Potenţiale termodinamice

Prin introducerea entropiei în termodinamică,s-a stabilit o funcţie de stare care poate fi folosită în orice condiţie la identificarea proceselor.Pentru procesele reversibile $dS = \partial Q/T$ iar pentru procesele ireversibile $dS > \partial Q/T$.

S-a aratat că ireversibilitatea tuturor proceselor naturale trebuie atribuită participării energiei termice.

In cazul general $dS \geqslant \partial Q/T$. In procesele în care nu se schimbă căldură, $\partial Q = 0$, entropia creşte sau rămîne constantă după cum sistemul evoluiază sau se găseşte la echilibru.

Conform principiului I al termodinamicii,

$\partial Q = dU + P\,dV$,condiţia $\partial Q = 0$ se realizează în procesele în care $dU = 0$ şi $dV = 0$ (procese izoenergetice şi izocore)

Inlocuind valoarea lui ∂Q în relaţia de mai sus,se capătă o expresie a ambelor principii într-o singură ecuaţie:

$T\,dS \geqslant dU + P\,dV$,expresie care arată că rolul de indicater al echilibrului sau al evoluţiei poate să-l joace şi alte funcţii în afară de energia internă U şi entalpia H.Aceste funcţii au fost numite potenţiale termodinamice sau funcţii caracteristice.

Se numeşte funcţie caracteristică,acea funcţie de stare a sistemului,prin intermediul căreia şi prin intermediul derivatelor căreia,pot fi exprimate în formă explicită,proprietăţile termodinamice ale sistemului.

Astfel,dacă procesele se petrec în condiţii în care entropia este constantă adică $dS = 0$(procese izentropice) şi nu variază nici volumul $dV = 0$,atunci $dU \leqslant 0$,ecuaţie care arată că energia internă poate avea rolul de funcţie caracteristică.Sistemele evoluiază în aceste condiţii,înspre o energie internă minimă.

In condiţii izoenergetice $dU = 0$ şi izentropice $dS = 0$, expresia devine $dV \leqslant 0$ expresie care arată că în aceste condiţii volumul devine critariul echilibrului.

In practică nu se prea întîlnesc procese care să decurgă în condiţiile amintite,deci trebuie să se găsească alte funcţii capabile să indice echilibrul.

Aceste funcţii sînt energia liberă F şi entalpia liberă G.

Inegalitatea $T\,dS \geqslant dU + P\,dV$ scrisă sub forma,

$P\,dV \leqslant -dU + T\,dS$ sau înmulţind cu -1,sub forma:

$dU - T\,dS \leqslant -P\,dV$ sugerează că în condiţii izoterme $T = const.$ şi izocore $V = const.$ funcţia caracteristică este

$F = U - TS$. Relaţia a fost introdusă în termodinamică

de Helmholtz (1822) şi a fost numită energie liberă. F reprezintă acea parte din energia internă U care poate servi pentru a produce lucrul mecanic maxim. Intr-adevăr, diferenţiala ei este:

$dF = dU - T\,dS - S\,dT$ şi, în condiţii izoterme ($dT = 0$) membrul I al relaţiei este chiar dF şi se poate scrie,

$dF \leqslant -P\,dV$ şi dacă şi volumul este constant $dV = 0$, atunci $dF \leqslant 0$, adică în procesele izoterme ($dT = 0$) şi izocore ($dV = 0$) sensul evoluţiei este indicat de scăderea energiei libere. La echilibru, energia liberă atinge o valoare minimă $dF = 0$.

In mod analog, pentru procesele izoterm-izobare se deduce pornind de la principiul I al termodinamicii, de la expresia lui dQ în care intervine entalpia $\delta Q = dH - V\,dP$, după înlocuirea în expresia lui dS, relaţia:

$T\,dS \geqslant dH - V\,dP$, care în condiţii izoterme ($dT = 0$) şi izobare ($dP = 0$), poate defini funcţia entalpie liberă G, introdusă de Gibbs în termodinamică

$G = H - TS$. Diferenţiala ei $dG = dH - T\,dS - S\,dT$ se poate înlocui în ecuaţia precedentă, ($dT = 0$) şi se obţine succesiv $dH - T\,dS \leqslant V\,dP$ şi dacă $V = cons.$ $dV = 0$, atunci $dG \leqslant 0$. Entalpia liberă G este funcţia caracteristică care poate să indice sensul evoluţiei fenomenelor $dG < 0$ şi condiţia de echilibru $dG = 0$ în sistemele izoterm-izobare.

Legătura dintre G şi F se obţine dacă se înlocuieşte $H = U + PV$ în ecuaţia de definiţie $G = H - TS$. Atunci,

$G = U - TS + PV = F + PV$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Termodinamica transformărilor minerale

Energia liberă F şi entalpia liberă G pot exprima condiţii de echilibru sau de evoluţie a unui sistem sau reacţie chimică în felul următor:

La echilibru	T = const.	V = const.	$\Delta F = 0$
	T = const.	P = const.	$\Delta G = 0$
Evoluţie	T = const.	V = const.	$\Delta F < 0$
	T = const.	P = const.	$\Delta G < 0$

In geologie se întrebuinţează mult mai des entalpia liberă ΔG decît energia liberă ΔF deoarece, majoritatea reacţiilor naturale se desfăşoară la presiune constantă, la suprafaţă la 1 atm, sau la o anumită adîncime. Termodinamica oferă mai multe criterii prin care putem aprecia starea de echilibru folsind în special entalpiile libere de transformare.

Se numesc entalpii libere de transformare, variaţia entalpiilor libere în decursul unei transformări oarecare. Dacă transformarea constă într-o reacţie chimică, de pildă reacţia dintre două sau mai multe minerale coexistente, avem de a face cu o entalpie liberă de reacţie. Entalpia liberă de transformare ΔG este egală cu diferenţa dintre entalpia liberă a substanţelor finale şi entalpia liberă a substanţelor iniţiale

$$\sum_{i}^{1} n_i M_i \rightleftarrows \sum_{j}^{2} n_j M_j \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \sum_{j}^{2} n_j (G_j)^{\circ}_{298} - \sum_{i}^{1} n_i (G_i)^{\circ}_{298} \quad (2)$$

Dacă $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ reacţia va evolua spontan de la stînga la dreapta, deci starea 2 va fi stabilă, dacă $\Delta G^{\circ}_{298} > 0$ starea 1

va fi stabilă si dacă $\Delta G^{\circ}_{298} = 0$ va fi echilibru.

Calcularea lui ΔG prin intermediul lui ΔH și ΔS

Valorile absolute ale entalpiilor libere ale substanțelor minerale nu se cunosc. In consecință, valorile lui ΔG nu pot fi calculate direct. Din relațiile de definiție,

$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$ putem calcula ΔH și ΔS, ΔH fiind entalpia de transformare, iar ΔS entropia de transformare.

Dacă în decursul transformării $\Delta S^{\circ}_{298} = 0$, $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298}$.

Aceste transformări în care $\Delta S^{\circ}_{298} = 0$ sînt de așteptat în lumea mineralelor, din cauză că entropia are un caracter aditiv. Pentru reacția (1),

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum_{j}^{2} n_j (H_j)^{\circ}_{298} - \sum_{i}^{1} n_i (H_i)^{\circ}_{298} \quad \text{iar}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum_{j} n_j (S_j)^{\circ}_{298} - \sum_{i} n_i (S_i)^{\circ}_{298}$$

In cazul reacției dintre nefelin și cuarț cu formare de albit

$$NaAlSiO_4 + 2\ SiO_2 = NaAlSi_3O_8$$
Nefelin Cuarț Albit

entalpia standard $\Delta H^{\circ}_{298} = -20{,}09$ KJ/mol $= -4{,}8$ Kcal/mol iar entropia de reacție $\Delta S^{\circ}_{298} = 0{,}0029$ KJ/mol $= 0{,}0007$ Kcal/mol. In acest caz entropia de reacție este practic nulă. $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} = -20{,}09$ KJ/mol $= -4{,}8$ Kcal/mol

In cazul în care sînt cunoscute valorile entalpiilor libere de formare a mineralelor, putem calcula variația entalpiei libere ΔG°_{298} care însoțește orice reacție posibilă, conform ecuației (2)

$$NaAlSiO_4 + SiO_2 = NaAlSi_2O_6$$
Nefelin Cuarț Jadeit

$\Delta G^{\circ}_{298(Ne)} = -1977,49$ KJ/mol $\Delta G^{\circ}_{298(Q)} = -856,28$ KJ/mol

$\Delta G^{\circ}_{298(J)} = -2850,83$ KJ/mol

$\Delta G^{\circ}_{298(r)} = \Delta G^{\circ}_{298(J)} - \Delta G^{\circ}_{298(Ne)} - \Delta G^{\circ}_{298(Q)} = -17,06$ KJ/mol

8.Variaţia funcţiilor termodinamice cu parametrii de stare

Stim că funcţiile termodinamice U,H,S,F şi G sînt funcţiile parametrilor de stare x,y,z...Să însemnăm prin J una din aceste funcţii.

Pentru anumite valori ale lui x,y,z..a parametrilor de stare,funcţia J ia o valoare J(x,y,z),iar pentru valorile x + dx,y + dy,z + dz,ia valoarea

$$J + dJ = J(x + dx, y + dy, z + dz)$$

Astfel la variaţiile dx,dy,dz a parametrilor de stare corespunde o variaţie dJ a funcţiei considerate,pe care o putem scrie:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial J}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial J}{\partial z}\right)_{x,y} dz \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

ecuaţia care spune că din punct de vedere practic,variaţia funcţiei J se vace variind parametrii,nu toţi de odată,ci pe rînd.Astfel,vom determina de exemplu variaţia funcţiei dJ în funcţie de dx,toţi parametrii cu excepţia parametrului x îi vom menţine constanţi,apoi vom trece la variaţia funcţiei dJ în funcţie de y şi aşa mai departe.

In general,se poate scrie o variaţie a lui J dat,ca sumă a unor variaţii:

$$dJ = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz \ldots\ldots (2)$$

Dacă sînt respectate condiţiile necesare pentru ca dJ să fie o diferenţială exactă, numai în acest caz relaţiile (1) şi (2) sînt echivalente, deci,

$$\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{y,z} = X \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial y}\right)_{x,z} = Y \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial z}\right)_{x,y} = Z \quad \text{etc.}$$

Scopul acestui capitol este de a explicita aceste diferenţiale parţiale. Parametrii care ne interesează şi care ne sînt mai mult sau mai puţin direct accesibili, sînt temperatura T, presiunea P, volumul V, numărul de moli $n_1, n_2, n_3, \ldots$ a constituenţilor 1, 2, 3 ... care formează sistemul.

Am mai putea lua în considerare tensiunile care apar între diversele faze, intensităţile cîmpurilor magnetic, electric, gravitaţional etc.

Putem deci scrie,

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{P,V,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P}\right)_{T,V,n_1,n_2} dP + \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{P,T,n_1,n_2} dV +$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial n_1}\right)_{P,V,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial J}{\partial n_2}\right)_{P,V,T,n_1} dn_2$$

sau grupînd pentru simplificare, termenii care se referă la numărul de moli sub simbolul,

$$\sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P,V,T,n_j} dn_j \quad \text{vom avea,}$$

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial P}\right)_{V,T,n_i} dP + \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{P,T,n_i} dV + \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{P,V,n_i} dT +$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P,V,T,n_j} dn_i \qquad (3)$$

Deoarece, în acest capitol, presupunem că nu are loc nici o variaţie a unor funcţii termodinamice cu compoziţia, termenul $\sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P,V,T,n_j} dn_i = 0$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.1. Variaţia funcţiilor termodinamice cu temperatura, presiunea şi volumul

Presupunem că, nu numai compoziţia dar şi alţi parametri decît P, V şi temperatura T rămîn constanţi. Relaţia (3) se poate scrie:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{P,V} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{P,T} dV$$

Variaţiile lui U, F şi S cu T, V.

Variaţiile lui U şi F cu presiunea nu prezintă interes deoarece au fost găsite funcţiile H şi G care au fost creiate special în acest scop.

Energia internă dU este definită de relaţia:

$dU = \partial Q + \partial W$ Deoarece am presupus că, cu excepţia lui P, V, T ceilalţi parametri sînt constanţi, singurele lucruri mecanice sînt numai acelea a forţelor de presiune.

$\partial W = -P\, dV$ şi deci,

$dU = \partial Q - P\, dV$ (4)

La volum constant s-a dedus ecuaţia:

$(dU)_V = (\partial Q)_V$ şi după notaţiile în derivate parţiale,

$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = Cv$ (5) Stiind că pentru o transformare reversibilă relaţia (4) devine:

$dU = T\, dS - P\, dV$ (6) Pe de altă parte putem scrie:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

dacă înlocuim,

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV \qquad (7)$$

şi comparînd cu :

$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$ (8) obţinem, (V = const)

$T(\frac{\partial S}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ sau dacă ţinem cont de ecuaţia (5)

$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{Cv}{T}$ (9)

Compararea ecuaţiilor (7) cu (8) dă:

$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P$ (10)

Energia liberă F este definită de relaţia,

$F = U - TS$ diferenţiind,

$dF = dU - T\,dS - S\,dT$ şi dacă se ţine seama de ecuaţia (6), $dF = -S\,dT - P\,dV$ este suficient să comparăm cu relaţia,

$dF = (\frac{\partial F}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial F}{\partial V})_T dV$ pentru a deduce imediat ecuaţiile:

$(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S$ (11) şi $(\frac{\partial F}{\partial V})_T = -P$ (12)

8.2. Variaţiile lui H,G şi S cu temperatura şi presiunea

Adeptînd o cale asemănătoare cu aceea adeptată la capitolul precedent, vom ajunge la relaţiile (5'),(9'),(11') şi (12') simetrice cu acelea deduse şi care sînt date în tabelul Nr.2

Tabelul Nr.2

5	$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = Cv$	5'	$(\frac{\partial H}{\partial T})_P = Cp$
9	$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = Cv/T$	9'	$(\frac{\partial S}{\partial T})_P = Cp/T$
11	$(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S$	11'	$(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$
12	$(\frac{\partial F}{\partial V})_V = -P$	12'	$(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$

Mărimile fizice uşor măsurabile sînt parametrii de stare

P,V şi T şi coeficienţii termodinamici Cp şi Cv.Cunoaşterea lor este suficientă pentru calcularea tuturor derivatelor parţiale din tabelul Nr.2.

Sensul fizic al ecuaţiilor (11) şi (11'). În condiţii izocore, energia liberă F sau în condiţii izobare entalpia liberă G a sistemului, se micşorează odată cu creşterea temperaturii, proporţional cu entropia S. Ecuaţia (12): în condiţii izoterme, energia liberă F se micşorează odată cu creşterea volumului, proporţional cu presiunea. Ecuaţia (12'): în condiţii izoterme, entalpia liberă G creşte cu presiunea, proporţional cu volumul molar.

8.3. Ecuaţiile lui Gibbs - Helmholtz

Dacă înlocuim în ecuaţiile de definiţie ale energiei libere F şi entalpiei libere G ecuaţiile entropiei (11) şi (11') obţinem:

$$F = U - TS \qquad F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{şi}$$

$$G = H - TS \qquad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

relaţii care sînt numite ecuaţiile lui Gibbs - Helmholtz

8.4. Variaţiile entalpiei libere cu alţi parametri de stare

Dăm ca exemplu calculul variaţiei entalpiei libere în funcţie de cîmpul gravitaţional şi suprafaţa sistemelor minerale.

Dependenţa entalpiei libere de cîmpul gravitaţional

In cazul cînd un sistem termodinamic îşi schimbă poziţia în cîmpul gravitaţional, are loc o modificare a entalpiei libere, după cum urmează:

$$\left(\frac{dG}{dh}\right)_{T,P,z} = M.g \quad \text{unde,}$$

M - este masa sistemului

g - acceleraţia gravitaţională

h - înălţimea sau depărtarea sistemului de centrul planetei.

Relaţia arată că, dacă celelalte condiţii rămîn constante mineralele îşi măresc entalpia liberă pe măsură ce se depărtează de centrul globului terestru. Pentru variaţii mai mari ale înălţimii pe intervalul $h_2 - h_1$, variaţia entalpiei libere va fi:

$$\Delta G = \int_{h_1}^{h_2} M.g\, dh = M.g(h_2 - h_1)$$

Acceleraţia gravitaţională, se calculează, pe orice corp planetar, cu relaţia:

$$g = G'm/r^2 \quad \text{unde,}$$

G' = constanta atracţiei universale, egală cu $6,67.10^{-8}$ cm/g

r = distanţa de la centrul planetei pînă la locul unde se află corpul cu masa m.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dependenţa entalpiei libere de suprafaţa sistemelor

In sistemele minerale, suprafaţa de separaţie s poate fi atît de mare, încît neglijarea ei poate duce la erori apreciabile. Dacă suprafaţa de separaţie a unui mineral variază, are loc o schimbare corespunzătoare a entalpiei libere, cu condiţia ca ceilalţi parametri să nu se modifice.

Variaţia entalpiei libere este dată de ecuaţia:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sigma\,ds \qquad (1)$$

unde σ este coeficientul tensiunii superficiale. Egalînd ecuaţia (1) cu ecuaţia

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,s} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P} ds \qquad (2)$$

se obţine,

$\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P} = \sigma$ relaţia care arată că entalpia liberă creşte odată cu creşterea suprafeţei, proporţional cu coeficientul σ.

σ reprezintă deci şi „entalpia liberă de suprafaţă" raportată la unitatea de suprafaţă, în condiţii date de temperatură şi de presiune. Coeficientul σ este în general de ordinul 50.10^{-7} J/cm^2 sau $50/4{,}18.10^{7}$ cal/cm^2.

Pentru ca un mol de materie să aducă o contribuţie de suprafaţă de ordinul unei Kilo calorii, valori obişnuite pentru contribuţiile aduse de volume, ar fi necesară o suprafaţă de 10^9 cm^2.

Substanţa ar fi extrem de divizată deoarece pentru un volum molar obişnuit de 30 cm^3 particulele ar trebui să aibă o rază de 10^{-7} cm.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.5. Influenţa temperaturii şi a presiunii asupra condiţiilor de echilibru

De la început vom pune două condiţii: 1. Compoziţia sistemului sau a fazelor constitutive rămîne constantă, adică $dn_i = 0$ şi 2. Vom neglija influenţa altor parametri decît P, V şi T, în particular tensiunile care apar la suprafeţele de separaţie între faze diverse.

Să considerăm reacţie:

$$\sum_i^1 n_i M_i \rightleftarrows \sum_j^2 n_j M_j$$

reacţie, care este însoţită de o variaţie de volum, de căldură specifică, de entalpie, de entropie şi de entalpie liberă, adică:

$$(\Delta V) = \sum_j^2 n_j V_j - \sum_i^1 n_i V_i$$

$$(\Delta C_p) = \sum_j^2 n_j C_{p_j} - \sum_i^1 n_i C_{p_i}$$

$$(\Delta H) = \sum_j^2 n_j H_j - \sum_i^1 n_i H_i$$

$$(\Delta S) = \sum_j^2 n_j S_j - \sum_i^1 n_i S_i$$

$$(\Delta G) = \sum_j^2 n_j G_j - \sum_i^1 n_i G_i$$

Fiecare dintre aceste variaţii este funcţie de parametrii de stare P şi T.

Să considerăm de exemplu cazul variaţiei entalpiei (ΔH) pentru un proces finit. $\Delta H = H_2 - H_1$

Dacă facem să variezze temperatura la presiune constantă, vom avea:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial (H_2 - H_1)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ştiind că $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = Cp$ ecuaţia devine:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = Cp_2 - Cp_1 = \Delta Cp$$

Deci, toate relaţiile stabilite în capitolele precedente rămîn valabile pentru funcţiile termodinamice ale unei reacţii, cu condiţia să înlocuim valoarea absolută a parametrilor extensivi prin variaţiile lor care apar, în urma reacţiei.

Este deci posibil, cel puţin teoretic, să calculăm variaţia lui ΔG la orice temperatură şi presiune, în felul următor:

In condiţii de temperatură şi presiune date:

dacă $(\Delta G)^P_T = 0$ este echilibru,

dacă $(\Delta G)^P_T < 0$ starea 2 este posibilă,

dacă $(\Delta G)^P_T > 0$ starea 1 este posibilă.

Invers, dacă funcţia $(G)^P_T = 0$, funcţia constituie relaţia generală între presiune şi temperatură pentr care există echilibru.

8.6. Parametrii temperatură şi presiune în geologie

Variaţia temperaturii cu adîncimea. Scara de temperaturi care interesează pe geologi este relativ restrînsă. Măsurători directe de temperaturi făcute asupra lavelor topite, au dat temperaturi cuprinse între 750°C şi 1170°C. In vecinătatea suprafeţei, solul are o temperatură constantă, în fiecare regiune geografică, cuprinsă între 0° şi 30°C.

Viteza de creştere a temperaturii cu adîncimea, adică gradientul geotermic dT/dh se cunoaşte practic numai în apropierea crustei Pămîntului. Pe măsură ce se pătrunde în crustă

prin lucrări miniere subterane sau prin foraje, se constată că temperatura creşte. Această creştere a temperaturii cu adîncimea dovedeşte că există un flux de căldură care din interior, este dirijat spre suprafaţă.

Diverse măsurători au arătat că cantitatea de căldură din acest flux de căldură este constantă de ordinul a 1 - 2 microcalorii pe cm^2 şi pe secundă. (Fluxul de căldură datorit razelor solare e ste de ordinul 0,2 cal/cm^2.sec. (200.000 microcalorii).

Gradientul geotermic normal este de 1°C pentru fiecare 30 m. Un gradient de 1°C la 30 m corespunde la 33°C /Km.

Gradientul geotermic poate să depăşească 1°C la 20 m în anumite regiuni nestabile ale crustei terestre, sau să ajungă la 1°C la 100 m în scuturile vechi. Dăm în Fig. Nr. 6 gradientul geotermic propus de diverşi autori

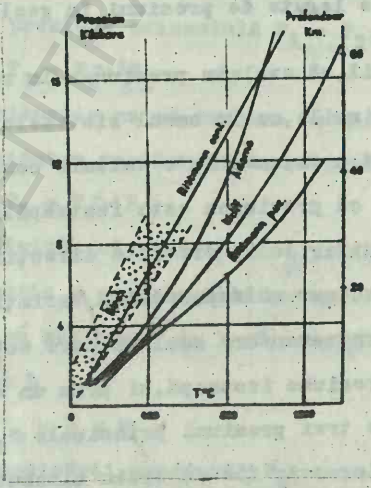


Fig.6. Variaţia temperaturii cu adîncimea şi presiunea în scoarţa terestră

In crusta continentală, gradientul geotermic vertical este mai scăzut decît în crusta oceanică, ceea ce face ca la una şi aceeaşi adîncime să existe diferenţe termice între zonele oceanice şi cele continentale.

Existenţa gradienţilor termici orizontali este pusă în evidenţă nu numai la scară planetară ci şi la scara unităţilor tectonice mai mici şi de aceea, geoizotermele terestre, la nivelul crustei sînt nişte suprafeţe mai mult sau mai puţin neregulate şi nu corespund cu izobatele.

Au fost propuse mai multe metode, mai mult sau mai puţin apropiate între ele, pentru a determina temperatura de formare a rocilor. Citäm numai pe aceea, care foloseşte repartiţia unui element între mai multe minerale, termometrul geologic a lui T.F.W Barth, care studiază coeficientul de repartiţie a sodiului între feldspaţii alcalini şi plagioglazi.

Variabilele legate de presiuni în geologie

Nu este posibil, să evaluăm presiunea în roci cu ajutorul unei singure variabile, ca în cazul sistemelor fluide.

Intr-un fluid, presiunea ia o valoare constantă în orice direcţie. Se spune că presiunea este izotropă. In solide, presiunea ia valori diferite în diferite direcţii. De aceea, pentru solide, este necesar să reprezentăm variaţiile presiunii nu printr-o singură reprezentare scalară care este suficientă pentru a exprima o presiune izotropă, ci prin un elipsoid de presiuni construit pe trei presiuni principale P_1, P_2, şi P_3, Fig.7. Cauza presiunilor este fie de ordin cinematic, mişcarea terenului, fie de ordin static, compresia sub acţiunea greutăţii

recilor.Intr-o coloană de roci,aflată în echilibru gravitaţional,presiunea verticală care ia naştere la adîncimea h

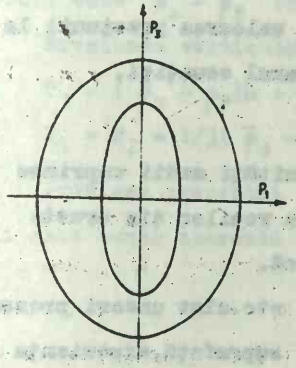


Fig.7.Anizotropia presiunilor într-o rocă uscată supusă propriei sale greutăţi înainte de destinderea totală a presiunilor.

ite, $P_3 = \int_0^h g \cdot \bar{\rho}\,(h)\,dh$ unde,

g - este acceleraţia gravitaţională,

$\bar{\rho}$ - densitatea medie a coloanei de roci de la suprafaţă pînă la adîncimea h.

Datorită proprietăţilor elastice ale reciler,spontan se instalează o presiune orizontală $P_1 = P_2$,legată de P_3 prin relaţia $P_1 = P_2 \sim \frac{4}{3} P_3$

Această situaţie nu se menţine un timp mai îndelungat, deoarece,plasticitatea reciler tinde să egaleze cele trei presiuni $P_1 = P_2 \sim P_3$

Dacă ne limităm să considerăm o presiune medie izotropă, în prima aproximaţie o putem considera egală cu greutatea unei coloane de rocă cu secţiunea de 1 m^2,mergînd de la suprafaţă pînă la adîncimea h

$$P_s = \bar{\rho}\, g\, h$$

Precizia estimării presiunii P_s,presiune litostatică, depinde de gradul de cunoaştere a densităţii reciler şi a

lui g.In calculele curente referitoare la presiunea litostatică,pînă la adîncimi de sute de Km,accelerația gravitațională g este considerată constantă.De aceea valoarea presțunii la adîncimea h poate fi exprimată cu ajutorul ecuației,

$$P_s = \bar{\rho} h$$

Rocile scoartei terestre au densități medii cuprinse între 2,7 și 3, 2,7 densitatea medie a rocilor din crusta continentală și 3 pentru crusta oceanică.

Fluidele,apa,dioxidul de carbon etc.sînt uneori prezente în roci.In zonele relativ apropiate de suprafață,experiența arată că presiunea fluidelor P_p este egală cu presiunea hidrostatică,adică este echivalentă cu greutatea unei coloane de apă care merge de la suprafață la adîncimea h și are secțiunea de $1\ m^2$ $P_p = h$

Presiunea litostatică este legată de presiunea hidrostatică prin relația $P_l = P_s / \bar{\rho}$

Presiunea fluidelor prezente în scoarță,este diferită de presiunea hidrostatică.De aceea este posibil să scriem o relație de forma

$P_p = \lambda P_s$,λ fiind un coeficient de proportionalitate cuprins între o și 1,1 în cazul sistemelor închise(presiunea fiind egală cu presiunea din rocă); λ are valoarea cuprinsă între 0,3 și 0,4 pentru zonele aprepiate de suprafață.Dacă fluidele vin în contact cu suprafața (gaze în comunicație cu suprafața),$P_p = 0$.

Un caz diferit este cazul rocilor poroase,mărimea porilor fiind de 10^{-6} m.,pentru a neglija efectele de capilaritate,îmbibate cu un fluid numai pînă la înălțimea h_p

Presiunea acestui fluid va fi:

$P_F = (h - h_F)\,\rho_F$ Pe de altă parte, densitatea aparentă a rocii este $\bar{\rho}_s - \rho_F$ (conform principiului lui Arhimede).

Presiunea verticală P_3 datorită masei rocii va fi:

$P_3 = (\bar{\rho}_s - \rho_F)h + P_F$, iar pentru componenta orizontală,

$P_1 = P_2 = 1/3(\bar{\rho}_s - \rho_F)h + P_f$

Problema prezenţii fluidelor într-o rocă supusă la contracţii este puţin abordată în literatura de specialitate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.7.Calculul lui ΔG la alte temperaturi şi presiuni decît condiţiile standard

1.Influenţa temperaturii.Se presupune că presiunea rămîne constantă şi egală cu o atmosferă.Vom nota cu $(\Delta G)^\circ_T$ entalpia liberă de reacţie la temperatura T.Vom avea:

$$(\Delta G)^\circ_T = (\Delta H)^\circ_T - T(\Delta S)^\circ_T \qquad (1)$$

Pe de altă parte (din tabelul nr.2),

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = (\Delta Cp) \qquad (5') \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \frac{(\Delta Cp)}{T} \qquad (9')$$

Putem scrie deci,

$$(\Delta H)^\circ_T = (\Delta H)^\circ_{To} + \int_{To}^{T} (\Delta Cp)^\circ dT \qquad (2)$$

$$(\Delta S)^\circ_T = (\Delta S)^\circ_{To} + \int_{To}^{T} \frac{(\Delta Cp)^\circ}{T} dT \qquad (3)$$

ecuaţii pe care le cunoaştem sub numele de „legile lui Kirchof

Dacă înlocuim aceste valori în ec.(1) obţinem,

$$(\Delta G)^\circ_T = (\Delta H)^\circ_{To} - T(\Delta S)^\circ_{To} + \int_{To}^{T} (\Delta Cp)^\circ dT - T\int_{To}^{T} \frac{(\Delta Cp)^\circ}{T} dT \qquad (4)$$

Utilizarea ecuaţiei (4) presupune că substanţele care intervin în reacţia considerată,nu suferă nici o modificare de stare între temperaturile To şi T.

Dacă cunoaştem variaţia entalpiei $(\Delta H)^\circ_{T_1}$ la temperatura T_1 şi variaţia entropiei $(\Delta S)^\circ_{T_2}$ la ,temperatura T_2,vom avea:

$$(\Delta G)^\circ_T = (\Delta H)^\circ_{T_1} - T(\Delta S)^\circ_{T_2} + \int_{T_1}^{T} (\Delta Cp)^\circ dT - T\int_{T_2}^{T} \frac{(\Delta Cp)^\circ}{T} dT \qquad (5)$$

Trebuie luate în considerare două cazuri:

a)Sînt cunoscute valorile standard ale entalpiilor şi entropiilor constituenţilor.Este uşor de calculat $(\Delta H)^\circ_{298}$ şi $(\Delta S)^\circ_{298}$.Relaţia (4) devine,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$(\Delta G)^{\circ}_{T} = (\Delta H)^{\circ}_{298} - T(\Delta S)^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta Cp)^{\circ} dT - T\int_{298}^{T} \frac{(\Delta Cp)^{\circ}}{T} dT$$

b) Nu cunoastem valoarea entropiei standard a constituenţilor, însă am văzut că la 0 K putem scrie că So = 0 deci $(\Delta S)_0 = 0$. Dacă $(\Delta H)^{\circ}_{0}$ este căldura de reacţie la 0 K, se poate scrie:

$$(\Delta G)^{\circ}_{T} = (\Delta H)^{\circ}_{0} + \int_{0}^{T} (\Delta Cp)\, dT - \int_{0}^{T} \frac{(\Delta Cp)}{T} dT \qquad (7)$$

Ecuaţia (7) poate fi folosită numai dacă corpurile rămîn în stare cristalină între 0 K şi T K.

In practică, cunoasterea ΔCp în funcţie de T pune o problemă delicată. Dacă cunoaştem funcţiile empirice simple Cp(T) valabile între T_0 şi T, integrarea este imediată. Dacă dispunem de rezultate experimentale ale lui Cp la diferite temperaturi, integrarea se rezolvă grafic. Pe de altă parte este posibil să se impună în intervalul de temperaturi considerate, sau $(\Delta Cp) = 0$ sau $(\Delta Cp) = const.$ Se obţine atunci;

$(\Delta Cp) = 0$ între T_0 şi T $\qquad (\Delta G)^{\circ}_{T} = (\Delta H)^{\circ}_{T_0} - T(\Delta S)^{\circ}_{T_0}$ (8)

$(\Delta Cp) = const.$ între T_0 şi T

$$(\Delta G)^{\circ}_{T} = (\Delta H)^{\circ}_{T_0} - T(\Delta S)^{\circ}_{T_0} - T(\Delta Cp)\left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1\right) \qquad (9)$$

2. Influenţa presiunii. Considerăm că temperatura rămîne constantă, egală cu T_0. Entalpia liberă de reacţie la presiunea P o vom nota cu $(\Delta G)^{P}_{T_0}$. Plecăm de la relaţia (12') tabelul 2 $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = (\Delta V)$, fie la temperatură constantă $d(\Delta G) = (\Delta V)dP$ şi integrînd de la P = 1 atm. obţinem,

$$(\Delta G)^{P}_{T_0} = (\Delta G)^{\circ}_{T_0} + \int_{1}^{P} (\Delta V)_{T_0}\, dP \qquad (10)$$

$(\Delta G)^{\circ}_{T_0}$ este entalpia liberă de reacţie la T_0 K şi la presiunea de o atmosferă. Calculul integralei implică cunoasterea

funcţiei $(\Delta V) = f(P)$, deci a coeficientului de compresibilitate β. Pentru corpurile gazoase nu se pune nici o problemă, deoarece coeficientul de compresibilitate β poate fi exprimat fie în funcţie de presiunea gazului perfect, fie în cazul gazelor reale de fugacitate.

Nu este acelaşi lucru pentru corpurile în stare solidă; în acest caz putem neglija variaţiile de volum cu presiunea, sau matematic,

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$$

Ecuaţia (10) devine:

$$(\Delta G)^P_{T_o} = (\Delta G)^o_{T_o} + (\Delta V)_{T_o}(P - 1) \qquad (11)$$

Vedem că dacă variaţia de volum este nulă $(\Delta V = 0)$, presiunea nu are nici o influenţă asupra echilibrului.

Dacă $\Delta V < 0$, volumul produselor de reacţie este mult mai mic decît volumul reactanţilor, presiunea favorizează reacţia, deci o creştere a lui P antrenează o diminuare a lui ΔG

Dacă $\Delta V > 0$, presiunea împiedică reacţia.

Am presupus că solidele şi fluidele au fost supuse la aceeaşi presiune P. Se spune că presiunea litostatică este egală cu presiunea hidrostatică. Ori, în natură există numeroase sisteme constituite în acelaşi timp din faze solide şi fluide (prezenţa apei sau a gazului carbonic în stare gazoasă sau în stare lichidă).

Ce se întîmplă cu relaţiile care deja au fost stabilite?

Să considerăm un sistem format din faze solide (cu volumul V_s) şi din faze fluide (volumul V_p). Am presupus că compoziţia fazelor rămîne constantă. Fie P_s presiunea la care sînt

supuse solidele şi P_F presiunea fluidelor.La temperatură şi la compoziţie constantă,se poate scrie:

$$dG_s = V_s\, dP_s \quad \text{şi}$$

$$dG_F = V_F\, dP_F \qquad \text{Pentru sistemul imaginat,}$$

$$dG = dG_s + dG_F \quad \text{şi}$$

$$dG = V_s\, dP_s + V_F\, dP_F \qquad (12)$$

Putem scrie variaţia entalpiei libere de reacţie:

$$d(\Delta G) = (\Delta V_s)\, dP_s + (\Delta V_F)\, dP_F \qquad (13)$$

(ΔV_s) şi (ΔV_F) sînt variaţiile de volum a solidelor şi a fluidelor.Integrarea ecuaţiei (13) dă:

$$(\Delta G)_{T_o}^{P_s,P_F} = (\Delta G)_{T_o}^{o,o} + \int_1^{P_s} (\Delta V_s)\, dP_s + \int_1^{P_F} (\Delta V_F)\, dP_F \qquad (14)$$

Cantitatea $\Delta G_{T_o}^{o,o}$ reprezintă entalpia liberă de reacţie la temperatura T_o şi la presiunea $P_s = P_F = 1$ atm.

In practică trebuese luate în considerare trei cazuri.

a).$P_F = P_s = P$ este cazul discutat.Rezultatul este dat de ecuaţia (1a)

b).P_F = const.= 0 Relaţia (14) devine:

$$(\Delta G)_{T_o}^{P_s} = (\Delta G)_{T_o}^{P_s,o} + \int_1^{P_s} (\Delta V_s)\, dP_s \qquad (15)$$

c).$P_F = \lambda P_s$ (λ este o constantă de proportionalitate)

Relaţia (13) devine:

$$d(\Delta G) = \left[(\Delta V_s) + \lambda(\Delta V_F)\right] dP_s \qquad (16)$$ sau prin integrare

$$(\Delta G)_{T_o}^{P_s} = (\Delta G)_{T_o}^{o} + \int_1^{P_s} \left[(\Delta V_s) + \lambda(\Delta V_F)\right] dP_s \qquad (17)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cazul general: Variaţia entalpiei libere $(\Delta G)_T^P$ a unei reacţii la temperatura T şi la presiunea P. Se scrie (relaţia 10)

$$(\Delta G)_T^P = (\Delta G)_T^\circ + \int_1^P (\Delta V)_T \, dP \qquad (10)$$

Pe de altă parte se poate calcula $(\Delta G)_T^\circ$ cu ajutorul ecuaţiei (4)

$$(\Delta G)_T^\circ = (\Delta H)_{T_o}^\circ - T(\Delta S)_{T_o}^\circ + \int_{T_o}^T (\Delta Cp)^\circ \, dT - T \int_{T_o}^T \frac{(\Delta Cp)}{T} dT + \int_1^P (\Delta V)_T \, dP \qquad (18)$$

Am notat cu:

$(\Delta H)_{T_o}^\circ$ = entalpia de reacţie la $T = T_o$ şi la P = 1 atm.

$(\Delta S)_{T_o}^\circ$ = entropia de reacţie la $T = T_o$ şi P = 1 atm.

$(\Delta Cp)^\circ$ = variaţia căldurii specifice la P = 1 atm, funcţie de T

$(\Delta V)_T$ = variaţia de volum, funcţie de P şi T.

Aceasta este relaţia cea mai generală care dă variaţia entalpiei libere la orice temperatură şi presiune. In cazul corpurilor în stare condensată, am putea scrie aşa cum am mai făcut,

$(\Delta V)_T = (\Delta V)_T^\circ$ (ΔV) fiind independent de presiune. Obţinem:

$$(\Delta G)_T^P = (\Delta H)_{T_o}^\circ - T(\Delta S)_{T_o}^\circ + \int_{T_o}^T (\Delta Cp)^\circ dT - T \int_{T_o}^T \frac{(\Delta Cp)^\circ}{T} dT + (\Delta V)_T^\circ (P - 1) \qquad (19)$$

Se vede că (ΔV) rămîne o funcţie de temperatură şi rezolvarea acestei ecuaţii implică cunoaşterea coeficientului de dilatare $\alpha = 1/V \, (\partial V/\partial T)_P$

Dacă putem impune că $\alpha = 0$, relaţia (19) se simplifică

$$(\Delta G)_T^P = (\Delta H)_{T_o}^\circ - T(\Delta S)_{T_o}^\circ + \int_{T_o}^T (\Delta Cp)^\circ dT - T \int_{T_o}^T \frac{(\Delta Cp)^\circ}{T} dT + (\Delta V)_{T_o}^\circ (P-1) \qquad (20)$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă este posibil să neglijăm variaţiile lui (ΔCp) cu temperatura, adică dacă (ΔCp) = const., atunci,

$$(\Delta G)^{P}_{T_o} = (\Delta H)^{o}_{T_o} - T(\Delta S)^{o}_{T_o} - T(\Delta Cp)^{o}_{T_o} \left(\ln \frac{T}{T_o} + \frac{T_o}{T} - 1 \right) + (\Delta V)^{o}_{T_o} (P - 1) \qquad (21)$$

Dacă (ΔCp) = 0 atunci,

$$(\Delta G)^{P}_{T} = (\Delta H)^{o}_{T_o} - T(\Delta S)^{o}_{T_o} + (\Delta V)^{o}_{T_o} (P - 1) \qquad (22)$$

Dacă însă presiunile suferite de solide sînt diferite de presiunea fluidelor, trebuie să modificăm relaţiile (18) şi (22) în funcţie de noile condiţii impuse.

9. Potenţialul chimic

Relaţiile deduse pînă acum s-au referit în cea mai mare parte la faze închise, adică la faze al căror conţinut de substanţă rămîne neschimbat. La sistemele a căror faze suferă numai variaţii cantitative în timpul proceselor studiate, la transformări una în detrimentul celeilalte, dar compoziţia lor nu variază, acest mod de tratare este cu totul satisfăcător. Adeseori se întîlnesc procese la care iau parte faze compuse, a căror compoziţie va riaza în timpul procesului. Astfel dacă o sare oarecare se pune în contact cu apa, adică ambele substanţe se reunesc în acelaşi sistem termodinamic, compoziţia fazei solide rămîne de fapt neschimbată, numai cantitatea ei scade, eventual pînă la dizolvare completă; compoziţia fazei lichide însă variază continu în timpul dizolvării.

In general, dacă la stabilirea echilibrelor de distribuţie care se studiază aici, participă faze compuse, diferiţii componenţi nu trec în măsură egală dintr-o fază în alta.

In consecinţă nu este suficient să se considere proprietăţile diferitelor faze doar ca funcţie de cantitatea lor şi de parametrii exteriori (de ex.presiunea şi temperatura),ci trebuie să se ţină seama şi de cantităţile relative ale diferiţilor componenţi.In astfel de faze deschise,în care cantitatea diferiţilor componenţi poate varia independent una de celelalte,relaţiile matematice deduse,trebuiesc completate cu termeni ce depind de cantitatea de substanţă.

Potenţialul chimic μ_i al unui constituient i a fost definit de Gibbs cu ajutorul relaţiei:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \qquad (1)$$

Mărimea μ_i reprezintă deci un coeficient de proporţionalitate între variaţia energiei interne a unui sistem sau a unei faze şi variaţia numărului de moli a constituientului i în condiţiile $dS = 0$ $dV = 0$ $dn_j = 0$; atunci, $dU = \mu_i\, dn_i$.

Pentru a demonstra ecuaţia lui Gibbs,a potenţialului chimic μ_i,plecăm de la ecuaţia:

$U = G - PV + TS$ (2) pe care o diferenţiem,

$dU = dG - P\,dV - V\,dP + T\,dS + S\,dT$ (3) însă pentru dG am găsit ecuaţia de definiţie,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (4)$$

în care putem înlocui expresiile (11') şi (12') din tabelul Nr.2

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} = -S \quad (11') \qquad \text{şi} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i,n_j} = V \quad (12')$$

dacă înlocuim în ecuaţia lui dU obţinem:

$$dU = -P\,dV + T\,dS + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (5)$$

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă comparăm ec.5 cu ecuaţia de definiţie a lui dU (pentru condiţiile S,V,n_i,n_j pe rînd constante),

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i,n_j} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i,n_j} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \qquad (6)$$

pentru condiţiile $dV = 0$ şi $dS = 0$,

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$ obţinem tocmai ecuaţia de definiţie a potenţialului chimic

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad (7)$$

Derivata s-ar citi astfel:cresterea entalpiei libere a sistemului pentru cazul cînd cantitatea de component liber creste cu o unitate,celelalte variabile T,P,n_j rămînînd constante sau altfel,creşterea entalpiei libere a sistemului provocată de introducerea unui mol de component i în sistem.Potenţialul chimic se mai numeste şi entalpie liberă molară a componentului i.

Cunoscînd potenţialul chimic,putem scrie expresia cea mai generală a entalpiei libere sub forma:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (8)$$

ecuaţie care în condiţiile T = const.,P = const.,devine,

$dG = \sum_i \mu_i dn_i$ (9) ecuaţie pe care dacă o integrăm în condiţiile compoziţie constantă deci şi potential chimic constant,obţinem,

$$G = \sum_i \mu_i n_i \qquad (10)$$

In cazul fazelor sau a sistemelor care conţin numai un singur component i se poate scrie $G_i = \mu_i$ (11)

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.1.Relaţia lui Gibbs - Duhem

Să considerăm relaţia (10) şi condiţia T = const.P = const. $G = \sum_i \mu_i n_i$ .Potenţialul chimic este funcţie de temperatură,de presiune şi de concentraţie.Dacă facem să varieze acesti parametri în acelasi timp,obţinem:

$dG = \sum_i \mu_i \, dn_i + \sum_i n_i \, d\mu_i$ şi dacă egalăm cu ecuaţia

$dG = - S \, dT + V \, dP + \sum_i \mu_i dn_i$,obţinem,

$$- S \, dt + V \, dP = \sum_i n_i d\mu_i \qquad (12)$$

In condiţii izoterm - izobare

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (13)$$

Această relaţie,denumită relaţia Gibbs - Duhem,constituie o condiţie restrictivă şi necesară între variaţiile potenţialelor chimice ale diverşilor constituienţi a unui amestec,la temperatură şi la presiune constantă.

Dacă o fază conţine numai doi constituienţi,

$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ adică dacă potenţialul chimic al unuia dintre componenţi creşte,celălalt în mod necesar trebuie să scadă,în condiţii izoterm - izobare

9.2.Variaţia potenţialului chimic cu compoziţia

De la început trebuie remarcat că termodinamica clasică nu permite să se prevadă cum variază potenţialul chimic cu compoziţia.Termodinamica statistică aduce oarecare lumină în acest domeniu.Pentru aceasta ea face apel la „modelele"cele mai simple posibile.Din acest motiv ne vom limita la „ Modelul"

gazului perfect". În capitolul precedent am văzut că $d\mu_i = dG_i = -S\,dT + V\,dP$ adică potențialul chimic este egal cu entalpia liberă molară. Pentru un proces izoterm $T = const.$ $dT = 0$, $du_i = V\,dP$ Dacă substanța este un gaz perfect $PV = RT$ și $V = RT/P$, valoare pe care o înlocuim în ecuația de mai sus, pe care o integrăm:

$$\int_{\mu_i^\circ}^{\mu_i} du_i = RT \int_{P_o}^{P_i} d \ln P \quad \text{și obținem,}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_\circ} \qquad (14)$$

În această ecuație $P_\circ \neq 1$ atm. iar μ_i° este potențialul chimic standard și este funcție numai de temperatura la care decurge procesul.

Dacă $P_\circ = 1$ atm. și $T = const.$, ecuația devine,

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$ (15) În această ecuație $\mu_i^\circ = G_i^\circ$. Dacă în ecuația (15) înlocuim presiunea partială P_i prin valoarea sa în funcție de fracțiunea molară X_i a constituentului i definită de relația $X_i = P_i/P$, obținem:

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P + RT \ln X_i$ și, înlocuind în această ecuație $\mu_i^\circ + RT \ln P = \mu_i^P$ obținem ecuația (16)

$$\mu_i = \mu_i^P + RT \ln X_i \qquad (16)$$

Ecuația (16) poate fi transformată prin diferențiere

$d\mu_i = d\mu_i^P + R\,dT \ln X_i + RT\,d \ln X_i$ La $T = const.$ $P = const.$ $d\mu_i^P = 0$ și,

$$d\mu_i = RT\,d \ln X_i \qquad (17)$$

Ecuațiile (16) și (17) sînt fundamentale. Ele sînt valabile pentru toate amestecurile perfecte, orice ar fi ele, gaze, lichide sau soluții solide. μ_i^P este potențialul chimic, deci entalpia liberă molară a constituientului i pur, la presiunea P

şi la temperatura T.Pentru gazele reale,ecuaţia de mai sus îşi pierde valabilitatea.Există două alternative de a rezolva problema expresiei potenţialului chimic al gazelor reale.In prima alternativă,am putea folosi datele experimentale asupra compresibilităţii unui gaz real,sau o ecuaţie de stare care să reflecte aproximativ aceste date pentru a integra ecuaţia $du_i = V\,dP$ în condiţii izoterme.In acest caz s-ar pierde forma simplă a ecuaţiei de mai sus.

Pentru a păstra totuşi forma simplă a ecuaţiei,

$\mu = \mu_T^o + RT \ln P$ Lewis (1901) introduce noţiunea de fugacitate ca o presiune corectată a gazelor reale

$\mu = \mu_T^o + RT \ln f$ fugacitatea depinde de aceleasi variabile ca şi potenţialul chimic adică de presiune şi de temperatură.Din definiţie rezultă că,pentru gazul perfect, fugacitatea este egală cu presiunea lui(în cazul unui amestec de gaze perfecte,fugacitatea este egală cu presiunea sa parţială).

Aplicaţii la soluţii

Se numeşte soluţie ideală,acea soluţie a cărei potenţial chimic al constituienţilor ascultă de legea:

$\mu_i = \mu_i^P + RT \ln X_i$ (16) sau pentru condiţiile izoterm-izobare

$d\mu_i = RT\, d \ln X_i$ (17) Soluţiile ideale le putem împărţi în două tipuri care diferă între ele prin sensul care poate fi dat cantităţii μ_i^P.

1.Soluţii perfecte. Relaţia (16) rămîne valabilă oricare ar fi valoarea lui X_i cuprinsă între 0 şi 1.Astfel de soluţii

care se comportă ideal în toate domeniile de concentraţii, sînt întru-totul asemănătoare gazelor perfecte. μ_i^P nu este altceva decît potenţialul chimic (deci entalpia molară liberă) a constituientului i, oricare ar fi el, dacă este luat singur la P = 1 atm. şi la o temperatură T.

Multe din soluţiile solide pot fi considerate ca perfecte însă numai în ceeace priveşte înlocuirile izomorfe. Astfel, potenţialul chimic al constituientului enstatit într-un piroxen poate fi scris:

$$\mu_{En}^{Pi} = \mu_{En}^{P} + RT \ln X \quad \text{unde} \quad X = \frac{En}{En + Fs} = \frac{Mg}{Mg + Fe}$$

(Fs = feresilit) $\mu_{En}^{P} = G_{En}^{P}$

2. Soluţii extrem de diluate. Toate soluţiile tind să devină ideale la concentraţii foarte scăzute. Relaţia

$\mu_i = \mu_i^P + RT \ln X_i$ rămîne valabilă însă, μ_i^P nu are semnificaţia dată pentru toţi constătuienţii soluţiei.

Să considerăm constituienţii 1, 2, 3...i în soluţia extrem de diluată într-un solvent pe care îl vom simboliza cu indicele „o". Pentru solventul pur vom avea relaţia:

$$\mu_o = \mu_o^P + RT \ln X_o \qquad (18)$$ iar pentru soluţie,

$$\mu_i = \mu_i^P + RT \ln X_i \qquad (19)$$

Dacă tot adăugăm solvent, soluţia devine din ce în ce mai diluată, adică din ce în ce mai ideală. Relaţiile de mai sus rămîn valabile şi la limită, solventul este pur. In aceste condiţii μ_o^P este potenţialul chimic al solventului pur sub presiunea P şi la temperatura T luată în considerare. Dacă din contra adăugăm constituientul i, soluţia încetează repede de a mai fi ideală. Relaţia (19) nu mai poate fi aplicată înainte de a considera constituientul i ca fiind pur şi singur.

μ_i^P este potenţialul chimic a lui i numai cînd acesta este pur.

3.Pentru soluţiile concentrate Lewis a introdus noţiunea de activitate a.Introducînd activitatea,relaţiile (16) şi (17) devin:

$$\mu_i = \mu_i^P + RT \ln a_i \quad (20) \text{ şi } d\mu_i = RT\, d \ln a_i \quad (21)$$

Activitatea poate fi exprimată funcţie de fracţia molară X_i şi de coeficientul de activitate γ_i, adică $a_i = X_i \gamma_i$

Relaţia (20) devine, $\mu_i = \mu_i^P + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i$ (22)

Termenul RT ln γ_i măsoară devierea de la soluţia ideală. Dacă $\gamma_i = 1$ soluţia devine ideală.Ori,nu este posibil să impunem condiţia $\gamma_i = 1$ pentru toţi constituienţii unei soluţii ideale,deoarece ne găsim în faţa următoarei dileme:dacă punem $\gamma_i = 1$ pentru toţi constituienţii soluţiei,regăsim relaţiile (18) şi (19) în care termenul μ_i^P nu poate reprezenta potenţialul chimic al constituienţilor puri;dacă din contra considerăm că μ_i^P este efectiv potenţialul chimic al constituienţilor puri, putem face aceleaşi raţionamente cu ecuaţia (22) cum am făcut cu ecuaţiile (18) şi (19).Dacă de exemplu impunem $\gamma_o = 1$ (solvent),nu este posibil să impunem $\gamma_i = 1$ pentru substanţele dizolvate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.Echilibrul chimic

Legea acţiunii maselor

Ideea de bază a echilibrelor chimice este aceea de reversibilitate.Se admite că orice reacţie chimică poate decurge în ambele sensuri pînă la atingerea stării de echilibru. Realizarea stării de echilibru implică realizarea unei viteze suficient de mare şi finite.O stare de echilibru este deci o stare către care tinde sistemul,oricare ar fi starea sa iniţială.Problema echilibrului chimic se poate aborda pe două căi, cinetic sau termodinamic.In tratarea cinetică se face apel la vitezele de reacţie,admiţîndu-se că în starea de echilibru vitezele de reacţie într-un sens şi în sens invers sînt egale.

Termodinamica nu se interesează de viteza cu care au loc reacţiile care conduc la starea de echilibru,se ocupă numai de variaţiile entalpiei libere a sistemului care reacţionează.

Noţiunea de echilibru chimic nu trebuie înţeleasă ca o stare statică ci ca o stare de echilibru dinamic.Timpul de realizare a echilibrului chimic depinde de temperatură,presiune şi de natura participanţilor la reacţie.

Termodinamica poate să spună dacă o reacţie este posibilă sau nu în anumite condiţii,permiţînd calculul gradului de transformare la echilibru.Studiul echilibrelor chimice se poate face pe baza principiilor termodinamicii.Reacţiile chimice,care constau din ruperea unor legături şi formarea altora,sînt însoţite de modificarea energiei sistemului pe de o parte şi de modificarea numărului de particule pe de altă parte.Din punctul de vedere al energiei se consideră că reacţiile decurg în acel

sens care duce la micşorarea energiei sistemului, conform principiului energiei minime. Pe baza acestui principiu ar trebui ca toate reacţiile să fie exoterme, fapt însă neconfirmat experimental şi de aceea pentru determinarea sensului spontan al reacţiilor chimice nu este suficient să se ia în consideraţie numai factorii energetici, ci trebuie să se ţină seama şi de factorii entropici, implicaţi în distribuţia particulelor în sistem. Avînd în vedere aceste considerente, funcţia care trebuie studiată pentru determinarea sensului spontan al reacţiilor şi a condiţiilor de echilibru va trebui să fie entalpia liberă G, care pe lîngă un termen energetic (H) conţine şi un termen entropic (T S), adică $G = H - T S$ sau variaţia entalpiei libere $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, variaţie care are loc în timpul unei reacţii chimice.

Să considerăm în condiţii de echilibru o reacţie chimică în fază gazoasă:

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots n_iA_i \rightleftarrows n_1'A_1' + n_2'A_2' + \ldots n_j'A_j' \qquad (1)$$

unde: $n_1, n_2, \ldots n_i$ şi $n_1', n_2', \ldots n_j'$ reprezintă coeficienţii stoechiometrici ai substanţelor $A_1, A_2, \ldots A_i, A_1', A_2', \ldots A_j'$.

Din punct de vedere termodinamic, criteriul echilibrului este $\Delta G_i = 0$ sau $\sum_i \mu_i \, dn_i = 0$. Notînd cu $\mu_{A_1}, \mu_{A_2} \ldots \mu_{A_1'}, \mu_{A_2'}$ potenţialele chimice ale substanţelor A_1, A_2, A_1', A_2' condiţia de echilibru pentru reacţia (1) este:

$$\sum_j \mu_j' dn_j' - \sum_i \mu_i dn_i = 0 \qquad (2) \qquad \text{sau}$$

$$\sum n'\mu' - \sum n\mu = 0 \qquad (3)$$

Dacă substanţelor care participă la reacţie li se pot aplica legile gazelor perfecte şi în particular relaţia $G_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ unde μ_i^0 este potenţialul chimic standard care este funcţie numai de

temperatură iar P_i este presiunea parţială a componentului i, atunci introducînd expresia potenţialului chimic a componenţilor şi grupînd termenii, obţinem:

$$n'_1\mu^{\circ}_{A'_1}+n'_2\mu^{\circ}_{A'_2} - n_1\mu^{\circ}_{A_1} - n_2\mu^{\circ}_{A_2} + RT\,(n'_1 \ln P_{A'_1} + n'_2 \ln P_{A'_2} - n_1 \ln P_{A_1} - n_2 \ln P_{A_2}) = 0 \qquad (4)$$

$$\ln \frac{P_{A'_1}^{n'_1}\, P_{A'_2}^{n'_2}}{P_{A_1}^{n_1}\, P_{A_2}^{n_2}} = -\frac{1}{RT}\left[n'_1\,\mu^{\circ}_{A'_1} + n'_2\,\mu^{\circ}_{A'_2} - n_1\,\mu^{\circ}_{A_1} - n_2\,\mu^{\circ}_{A_2}\right]$$

Toţi termenii din partea dreaptă a ecuaţiei sînt funcţie numai de temperatură aşa încît partea dreaptă cît şi partea stîngă sînt constante la o temperatură dată. Se poate nota această constantă cu $\ln K_p$ şi atunci ecuaţia (4) devine:

$$\ln \frac{P_1^{n'_1}\, P_2^{n'_2}}{P_1^{n_1}\, P_2^{n_2}} = \ln K_p \quad \text{sau} \quad K_p = \frac{P_1'^{n'_1}\, P_2'^{n'_2}}{P_1^{n_1}\, P_2^{n_2}} \qquad (5)$$

K_p este constanta de echilibru pentru reacţia dată şi este funcţie numai de temperatură. K_p este constanta de echilibru raportată la presiuni partiale.

In mod analog se obţine expresia constantei de echilibru K_f raportată la fugacităţi, pentru gasele reale:

$$K_f = \frac{f'^{n'_1}_1\, f'^{n'_2}_2}{f_1^{n_1}\, f_2^{n_2}} \qquad (6)$$

K_f este independentă de fugacitatea totală şi are o valoare bine determinată la o temperatură dată.

Dacă exprimăm diversele presiuni parţiale cu ajutorul fracţiunilor molare ale constituienţilor din amestec $P_i = P\,X_i$ relaţia (5) devine:

$$K_x = \frac{X_1'^{n'_1}\, X_2'^{n'_2}}{X_1^{n_1}\, X_2^{n_2}} \qquad (7)$$

BCU ASTRAL UNIVERSITY LIBRARY

K_c este constanta de echilibru raportată la fracţiuni molare ; spre deosebire de K_p,K_X depinde de presiunea totală.

Deoarece în cazul gazelor perfecte concentraţia molară a fiecărui component este proporţională cu presiunea lui parţială $P_iV = n_iRT$ şi $C_i = n_i/V$,V fiind volumul total al sistemului.Putem exprima legea acţiunii maselor raportată la concentraţii

$$K_C = \frac{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'}}{C_1^{n_1} C_2^{n_2}} \qquad (8)$$

Intocmai ca şi K_p,K_C nu depinde de presiunea totală.

Pentru soluţiile concentrate,constanta de echilibru se exprimă prin activităţi:

$$K_a = \frac{a_1'^{n_1'} a_2'^{n_2'}}{a_1^{n_1} a_2^{n_2}} \qquad (9)$$

In cazul soluţiilor perfecte relaţia (9) devine,

$$K_X = \frac{X_1'^{n_1'} X_2'^{n_2'}}{X_1^{n_1} X_2^{n_2}} \qquad (10)$$

K_X fiind constanta de echilibru raportată la fracţii molare.

Pentru o soluţie ideală neperfectă (soluţie foarte diluată,relaţia (10) rămîne valabilă,deoarece putem pune într-o primă aproximaţie X solvent ~ 1; X_1,X_2, X_1',X_2' .... reprezentînd fracţiile molare a substanţelor solvite.

Legea acţiunii maselor poate fi enunţată în felul următor: „In starea de echilibru,raportul produselor concentraţiilor (presiunilor parţiale,fugacităţilor,activităţilor etc.)produşilor de reacţie şi produsul concentraţiilor (presiunilor partiale,fugacităţilor etc.) reactanţilor,fiecare dintre concentraţii ridicată la o putere egală cu numărul de moli din fiecare substanţă prezentă ce ia parte la reacţie,este constant.(Guldberg şi Waage (1864-1879))

Valoarea numerică a constantei de echilibru K, depinde de unităţile în care sînt exprimate concentraţiile substanţelor. Concentraţiile la echilibru, deci şi constanta K, variază cu temperatura, de aceea este întotdeauna necesar să se indice temperatura la care concentraţiile la echilibru au fost măsurate. In cazul reacţiilor în stare gazoasă, în care se produce o variaţie a volumului sau ceeace este acelaşi lucru, o variaţie a numărului de moli în reacţie, constanta K_p variază şi cu presiunea.

Importanţa practică a legii acţiunilor maselor rezidă în faptul că ea stabileste o relaţie între concentraţiile reactanţilor şi ale produşilor unei reacţii reversibile, atunci cînd este atinsă starea de echilibru. O modificare din afară a uneia din concentraţii, are ca urmare schimbarea corespunzătoare a celorlalte, astfel ca raportul concentraţiilor dat de expresia legii acţiunilor maselor să rămînă constant.

Acest lucru este prevăzut calitativ şi de principiul lui Le Chatelier care, pentru echilibrele chimice poate fi enunţat astfel: „Cînd se modifică una din condiţiile unui sistem în echilibru, echilibru se deplasează în aşa fel încît să diminueze, atît cît este posibil, modificarea.

Cele trei condiţii de care depinde starea de echilibru sînt concentraţia, temperatura şi presiunea. Dacă se măreste temperatura, echilibrul se deplasează în acel sens în care se consumă căldură, adică în care se formează combinaţia endotermă. Dacă se măreste concentraţia sau presiunea parţială a uneia dintre componentele unui sistem în echilibru, acesta se deplasează în acel sens în care componenta respectivă este consumată.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se măreste presiunea,se formează componenta cu volum mai mic (are loc acea reacţie în care numărul de moli scade).De exemplu,reacţia de sinteză a amoniacului fiind exotermă, $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\ NH_3 \quad \Delta H = -92$ KJ/mol va fi retrogradată de cresterea temperaturii,în timp ce reacţia puternic endotermă de obţinere aacetilenei din gaz metan,

$2\ CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3\ H_2 \quad H = +377{,}83$ KJ/mol va fi favorizată de cresterea temperaturii.

Presiunea va influenţa în mod favorabil prima reacţie, deplasînd echilibrul spre dreapta deoarece în acest sens are loc micşorarea volumului.A doua reacţie este influenţată în mod defavorabil ,de creşterea presiunii,echilibrul fiind deplasat spre stînga în sensul în care are loc scăderea volumului.

De aceea sinteza amoniacului se realizează la presiuni mari şi temperaturi relativ scăzute,în timp,ce obţinerea acetilenei are loc prin trecerea gazului metan la presiunea obişnuită printr-un arc electric.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

10.4.Echilibrul chimic heterogen

La deducerea legii acţiunii maselor pentru reacţiile chimice omogene,s-a ţinut seama de variaţia potenţialului chimic al fiecărui component,în funcţie de presiunea parţială.Dacă la reacţie participă substanţe solide sau lichide între ele,sau cu componenţii gazoşi ai reacţiei,potenţialul chimic a lor la temperatură constantă este egal cu potenţialul lor izobar şi deci este o mărime constantă,după cum este constantă tensiunea de vapori deasupra fazei pure a substanţei respective la temperatură constantă.

Acest lucru este valabil şi în cazurile cînd faza condensată se dovedeste destul de volatilă şi reacţia decurge parţial în fază gazoasă omogenă.

Presiunea partială a componentului respectiv are la echilibru o valoare constantă egală cu tensiunea sa de vapori la temperatura dată.

Fie de exemplu reacţia:

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots m_1M_1 + m_2M_2 + \ldots \rightleftarrows n_1'A_1' + n_2'A_2' + \ldots + m_1'M_1' + m_2'M_2' \ldots \quad (1)$$

„A" referindu-se la constituienţii în stare gazoasă iar „M" la constituienţii în stare condensată.

Condiţia de echilibru pentru ec.(1) este:

$$n_1'\mu_{A_1}' + n_2'\mu_{A_2}' + \ldots m_1'\mu_{M_1}' + m_2'\mu_{M_2}' + \ldots - n_1\mu_{A_1} - n_2\mu_{A_2} - \ldots - m_1\mu_{M_1} - m_2\mu_{M_2} \ldots = 0 \quad (2)$$

Termenii μ_{M_1}', $\mu_{M_2}' \ldots \mu_{M_1}$, μ_{M_2} sînt constanţi la o

temperatură dată, fiind potenţialele chimice ale vaporilor saturaţi ai acestor componenţi.

Pentru ecuaţia de mai sus constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{\mu_{A_1}^{n_1'} \mu_{A_2}^{n_2'} \mu_{M_1}^{m_1'} \mu_{M_2}^{m_2'}}{\mu_{A_1}^{n_1} \mu_{A_2}^{n_2} \mu_{M_1}^{m_1} \mu_{M_2}^{m_2}} \quad (3)$$

însă termenii referitori la potenţialele chimice ale componenţilor în stare condensată sînt constanţi; expresia constantei de echilibru devine:

$$K_P \frac{\mu_{M_1}^{m_1} \mu_{M_2}^{m_2}}{\mu_{M_1}^{m_1'} \mu_{M_2}^{m_2'}} = K_P' = \frac{\mu_{A_1}^{n_1'} \mu_{A_2}^{n_2'}}{\mu_{A_1}^{n_1} \mu_{A_2}^{n_2}} \quad (4)$$

Aplicînd raţionamentul la reacţia de disociere a $CaCO_3$, $CaCO_3 = CaO + CO_2$, se poate scrie constanta de echilibru

$$K'_P = \frac{P_{CO_2} \; P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}$$

însă P_{CaCO_3} şi P_{CaO} reprezintă presiuni de vapori foarte mici care sînt constante la temperatură, constantă şi pot fi incluse în constanta de echilibru, atunci $K_P = P_{CO_2}$. La temperatură constantă se poate scrie ecuaţia izotermei de disociere:

$$\Delta G^0 = - RT \ln P_{CO_2}$$

Intre ΔG^0, căldura de reacţie şi entropia de reacţie există relaţia,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = - RT \ln P_{CO_2}$$

relaţie din care se poate calcula ln P,

$$\ln P = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Descompunerea carbonaţilor se aseamănă foarte mult cu procesul de sublimare sau de vaporizare. Ca şi în cazul acestor fenomene, atît timp cît presiunea exterioară este mai mare decît

cea de echilibru,carbonaţii sînt stabiţi.Cînd presiunea exterioară scade sub cea de echilibru,are loc,asemănător fierberii lichidelor sau sublimării solidelor,descompunerea continuă a carbonatului.Din această cauză presiunea de echilibru se numeşte presiune de disociere sau presiune de descompunere.Pentru a provoca descompunerea carbonatului la presiunea atmosferică trebuie să se ridice temperatura pînă cînd presiunea de descompunere devine egală cu cea atmosferică.

Temperatura de descompunere a unor amestecuri de carbonaţi va fi mai coborîtă decît cea a componentilor izolaţi,tot aşa cum temperatura de fierbere a unor amestecuri eterogene de substante nemiscibile în fază lichidă este mai coborîtă decît cea a substanţelor pure.Pentru a avea loc descompunerea amestecului,este necesar ca suma presiunilor de descompunere să egaleze presiunea atmosferică,adică presiunile de descompunere ale celor doi carbonaţi vor fi fiecare în parte mai mici decît o atmosferă,şi,în consecinţă şi temperatura la care se ating aceste presiuni va fi mai coborîtă.

Astfel,presiunea de descompunere a dolomitei este mai joasă decît cea a magnezitului ($MgCO_3$) şi a calcitului ($CaCO_3$)

Asemănarea desompunerii termice a carbonaţilor cu procesele de vaporizare sau de sublimare nu este totuşi completă. Presiunea de disociere este constantă la temperatură constantă numai atît timp cît există în sistem cele două faze solide: carbonatul şi oxidul.In aceste condiţii,la introducerea în sistem a unor cantităţi de dioxid de carbon presiunea nu creşte căci are loc formarea carbonatului cu consum de oxid de calciu.

După ce însă ultimele porţiuni de oxid s-au transformat în carbonat, presiunea dioxidului de carbon creşte peste presiunea de echilibru.

Comportarea higroscopică sau eflorescentă a sărurilor se explică uşor dacă se ţine seama de presiunea de vapori a lor. Substanţele cu presiunea de vapori mai mică decît presiunea parţială a vaporilor de apă din atmosferă au comportare higroscopică. Apa din atmosferă se condensează pe cristalele lor formînd cristalohidraţi. Dacă se formează o soluţie saturată, a cărei presiune de vapori este mai mică decît presiunea vaporilor din aer, substanţa se dizolvă treptat în apa condensată din atmosferă. Această comportare a substanţelor se numeste delicvescenţă.

Dacă însă presiunea vaporilor de apă din aer este mai mică decît presiunea de descompunere a cristalohidraţilor, aceştia vor pierde treptat apa de cristalizare; substanţa este eflorescentă.

Noţiunile higroscopic sau eflorescent depind într-o măsură însemnată de condiţiile exterioare.

Comportare higroscopică au $CaCl_2$, Na_2S etc., comportare eflorescentă au de ex. $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, $FeSO_4 7 H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ etc.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.2.Ecuaţia izotermei de reacţie

Să examinăm reacţia (1) la presiune şi la temperatură constantă,însă sistemul gazos,luat în considerare,se găseşte într-o stare arbitrară.

$$n_1A_1 + n_2A_2 \rightleftarrows n_1'A_1' + n_2'A_2' \qquad (1)$$

Presiunile parţiale ale gazelor nu au atins valorile P_i corespunzătoare stării de echilibru,adică o cantitate foarte mică αn_1 moli din componentul A_1 şi o cantitate corespunzătoare αn_2 moli din componentul A_2 reacţionează formînd $\alpha n_1'$ moli din componentul A_1' şi $\alpha n_2'$ moli din componentul A_2' (α ar fi de exemplu de ordinul de mărime 10^{-9}).Deoarece cantităţile care reacţionează sînt foarte mici,se poate considera că nu au fost modificate condiţiile de existenţă ale sistemului. In acest caz variaţia potenţialului izobar al sistemului este determinată de egalitatea,

$$\alpha\Delta G = \sum_i \mu_i \, dn_i = \alpha n_1'\mu_{A_1'} + \alpha n_2'\mu_{A_2'} - \alpha n_1\mu_{A_1} - \alpha n_2\mu_{A_2} \qquad (2)$$

Admitem că substanţelor li se pot aplica legile gazelor perfecte,adică putem folosi relaţia:

$$G_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \qquad (3)$$ pentru toţi componenţii reacţiei (1).

Grupînd termenii,

$$\alpha\Delta G = \alpha (n_1'\mu_{A_1'}^0 + n_2'\mu_{A_2'}^0 - n_1\mu_{A_1}^0 - n_2\mu_{A_2}^0) + RT(n_1' \ln P_{A_1'}^{x} + n_2' \ln P_{A_2'}^{x} - n_1 \ln P_{A_1}^{x} - n_2 \ln P_{A_2}^{x}) \qquad (4)$$

S-a notat cu P_i^x presiunile parţiale în starea considerată pentru a le deosebi de presiunile parţiale de echilibru.

Suma din paranteză este egală cu - RT ln K_p în condiţii de temperatură date. Simplificînd cu α se poate scrie:

$$\Delta G = RT(n_1' \ln P_{A_1}^{x} + n_2' \ln P_{A_2}^{x} + n_1 \ln P_{A_1}^{x} - n_2 \ln P_{A_2}^{x}) - RT \ln K_P \qquad (5)$$

ecuaţie pe care o putem scrie şi sub forma :

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_1^{x\,n_1'} \; P_2^{x\,n_2'}}{P_1^{x\,n_1} \; P_2^{x\,n_2}} - \ln K_P \right) \qquad (6)$$

Pentru procesele care decurg la temperatură constantă şi la volum constant, aceeaşi ecuaţie exprimă variaţia potenţialului izocor ΔF. Dacă exprimăm compoziţia sistemului prin concentraţii, obţinem:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_1'^{\,n_1'} \; C_2'^{\,n_2'}}{C_1^{\,n_1} \; C_2^{\,n_2}} - \ln K_C \right) \qquad (7)$$

Ecuaţia (7) se referă şi la reacţiile în soluţii diluate.

Dacă în ecuaţia (6) raportul,

$$\frac{P_1^{x\,n_1'} \; P_2^{x\,n_2'}}{P_1^{x\,n_1} \; P_2^{x\,n_2}} = Q_P$$

ecuaţia (6) devine,

$$\Delta G = - RT \ln K_P + RT \ln Q_P \qquad (6')$$

Argumentul logaritmului celui de al doilea termen din membrul a doilea, care se poate numi raport de reacţie arbitrar, are o formă cu totul similară cu expresia constantei de echilibru, dar, pe cînd acesta din urmă se exprimă prin presiunile (sau alte unităţi de concentraţie) de echilibru, raportul de reacţie conţine presiuni referitoare la condiţiile actuale ale reacţiei şi care pot corespunde sau nu stării de echilibru.

BCU MS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţiile de mai sus poartă numele de izotermă de reacţie (Van't Hoff,1886) şi are o importanţă deosebită pentru studiul reacţiilor chimice.Ecuaţia Van't Hoff este perfect adaptabilă şi proceselor pur fizice,deoarece condiţia impusă spontaneităţii, $\Delta G < 0$ este valabilă oricărui fenomen.Evident că atunci cînd starea arbitrară coincide cu starea de echilibru $Q_p = K_p$, $\Delta G = 0$.

Exprimînd entalpia liberă cu ajutorul activităţilor (echivalentă la gazul real cu exprimarea prin fugacităţi),obţinem pentru soluţii concentrate relaţia:

$$G = - RT \ln K_a + RT \ln Q_a$$

Importanţa izotermei de reacţie constă în faptul că ea permite determinarea posibilităţii sau a imposibilităţii desfăşurării spontante a unei reacţii oarecare,în condiţii date.

Intr-un capitol precedent s-a stabilit că procesele spontane termodinamic ireversibile,avînd loc la presiune şi la temperatură constante,sînt însoţite de o scădere a entalpiei libere ΔG.Prin urmare,o reacţie decurge spontan numai atunci cînd variaţia ΔG a entalpiei libere în cursul reacţiei este negativă.Rezultatul se aplică oricărui proces fizic sau chimic, indiferent că acesta din urmă este reversibil în sensul chimic sau decurge complet.Scriind izoterma de reacţie sub forma:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

se observă că un proces oarecare devine posibil teoretic atunci cînd $Q < K$.Dacă presiunile sau concentraţiile arbitrare sînt de aşa natură încît să facă valoarea lui $Q > K$, ΔG devine pozitiv şi reacţia devine imposibilă în aceste condiţii.Nu trebuie neglijat nici efectul temperaturii asupra lui K;

K poate fi mai mic decît Q la o temperatură dată,dar variaţia sa (lăsînd neschimbate celelalte condiţii)poate modifica sensul inegalităţii (K să devină mai mare decît Q),ΔG suferind schimbarea de semn corespunzătoare.

Compararea expresiilor care definesc pe K şi Q arată că atunci cînd, $K > Q$ concentraţiile (activităţile,presiunile etc.) arbitrare ale produşilor de reacţie sînt relativ mai mici decît cele în starea de echilibru.Desfăşurarea ulterioară a reacţiei va produce o creştere a concentraţiei produşilor de reacţie, în paralel cu o scădere corespunzătoare a concentraţiei reactanţilor sau,cu alte cuvinte,starea sistemului se modifică spontan spre cea de echilibru.Pe de altă parte dacă Q este mai mare decît K produşii de reacţie,în starea arbitrară se vor găsi în exces faţă de concentraţiile de echilibru şi,pentruca reacţia să continuie în acelaşi sens,ar trebui să se depărteze şi mai mult de starea de echilibru,ceea ce în realitate nu se întîmplă niciodată;în aceste împrejurări,reacţia trebuie să evolueze în sens invers.

Concluziile de mai sus se pot ilustra în Fig.8

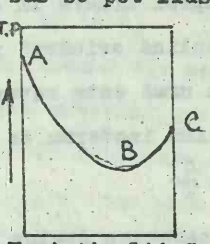


Fig.8.Variaţia lui G în cursul reacţiei

Curba ABC indică modul în care variază energia liberă în cursul reacţiei.Punctele extreme A şi C reprezintă energiile

libere ale reactanţilor şi,respectiv,ale produşilor de reacţie, iar B starea de echilibru.In reacţiile reversibile,transformarea directă are loc atunci cînd starea iniţială constă din reactanţi,iar scăderea de entalpie liberă va fi de forma AB (reacţia este spontană);reacţia opusă are loc atunci cînd starea iniţială este constituită din produşii de reacţie,evoluţia entalpiei libere fiind exprimată de ramura BC a curbei.Deoarece K este constant la o temperatură dată,schimbarea de entalpie liberă va depinde exclusiv de valoarea lui Q;cînd K = Q sistemul se găseste în stare de echilibru,figurată prin punctul B.

Pentru $Q < K$ entalpia liberă a sistemului se găseste la stînga minimului (undeva pe ramura AB) şi are loc reacţia directă;cînd $Q > K$ entalpia liberă a sistemului se găseste la dreapta minimului şi are loc reacţia inversă.

10.3.Ecuaţiile izocorei şi ale izobarei unei reacţii chimice

Diferenţiind ecuaţia izotermei de reacţie (6') în raport cu temperatura T,

$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = R \ln Q_p - R \ln K_p - RT \, d \ln \frac{K_p}{dT}$ (7) şi înlocuind în ecuaţia lui Gibbs - Helmholtz

$\Delta G = \Delta H + T(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p$ (8) valoarea lui ΔG dată de ecuaţia (6') $G = - RT \ln K_p + RT \ln Q_p$ şi valoarea $\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ dată de ecuaţia (7),se obţine ecuaţia

$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$ (9) Relaţia stabileste legătura dintre variaţia constantei de echilibru cu temperatura şi efectul

termic al reacţiei.Ecuaţia se referă la procesele care decurg la presiune constantă şi se numeste ecuaţia izobarei de reacţie

Pentru procesele care decurg la volum constant se obţine o ecuaţie analoagă

$$U = RT^2 \frac{d\ln K_C}{dT} \qquad (10)$$

ecuaţie,care leagă variaţia constantei de echilibru cutemperatura şi cu efectul termic al reacţiei la volum constant şi se numeste ecuaţia izocorei de reacţie.

Derivatele $\frac{d \ln K}{dT}$ sînt derivate partiale şi se referă la variaţia temperaturii efectuată fie la volum constant,fie la presiune constantă.

Analizînd aceste ecuaţii,observăm că ele exprimă într-o formă cantitativă,concluzia generală care decurge din principiul deplasării echilibrelor,şi anume că cresterea temperaturii deplasează întotdeauna echilibrul,în sensul procesului endoterm.

De exemplu,în cazul ecuaţiei de sinteză a amoniacului $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ $\Delta H = -46$ KJ/mol,ţinînd seama că la deplasarea ei de la stînga la dreapta se degajă căldură,adică $\Delta H < 0$,rezultă din ec.(9) că pentru această ecuaţie $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$.Aceasta înseamnă că la cresterea temperaturii,constanta de echilibru $K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}}$ se micşorează,deci conţinutul relativ al amoniacului scade şi echilibrul se deplasează spre stînga.

Cu alte cuvinte,cresterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul procesului endoterm.Pentru calculele practice ale echilibrului la diferite temperaturi este necesară integrarea acestor ecuaţii.Ca formă analitică,ecuaţiile (9) şi (10) sînt asemănătoare ecuaţiei lui Clapeyron.

10.4.Aplicaţii la legea acţiunii maselor

Vom discuta două exemple de aplicare a legii acţiunii maselor,exemple care se referă la distribuţia unuia sau a mai multor elemente între diverse faze.

1.Legea de distribuţie a lui Nerst.Aplicaţii la termometrul geologic a lui T.F.W. Barth.

Să considerăm o rocă care conţine,între altele,două faze feldspatice 1 şi 2.

1-feldspat alcalin $Ab_{x_1}Or_{(1-x_1)}$

2-Feldspat plagioclaz $Ab_{x_2}An_{(1-x_2)}$ în care:

Or = $KAlSi_3O_8$

Ab = $NaAlSi_3O_8$

An = $CaAl_2Si_2O_8$

$$x_1 = \frac{Ab}{Ab + Or} \quad ; \quad x_2 = \frac{Ab}{Ab + An}$$

Aceste două faze au un constituient comun albitul.La echilibru,potenţialul,chimic al acestui constituient trebuie să fie acelaşi în cei doi feldspaţi,adică

$$\mu_{Ab}^{01} + RT \ln a_1 = \mu_{Ab}^{02} + RT \ln a_2$$

μ_{Ab}^{01} şi μ_{Ab}^{02} sînt constante în condiţii date de temperatură şi presiune.Se poate scrie că:

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{Ab} \qquad (1) \quad \text{iar} \quad \ln K_{Ab} = \frac{\mu_{Ab}^{02} - \mu_{Ab}^{01}}{RT} \qquad (2)$$

Explicitînd activităţile putem scrie,

$$x_1 / x_2 = \gamma_2 / \gamma_1 K_{Ab} \qquad (3)$$

Această relaţie se simplifică dacă se consideră că cele

două tipuri de feldspaţi s n asimilabile soluţiilor solide perfecte.Vo avea deci $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ de unde,

$\frac{x_1}{x_2} = K_{Ab}$ (4) Aceasta este legea de distribuţie a lui Nernst care acţionează asupra repartiţiei unui solvit între doi solvenţi nemiscibili,fie aici albitul între feldspaţii alcalini şimfeldspatul plagioclaz. K_{Ab} este numit coeficient de repartiţie;adesta este o constantă la temperatură şi la presiune date.

Astfel,în condiţii bine determinate,raportul fracţiilor molare a unui solvit între doi solvenţi trebuie să fie constant numai cumcondiţia ca soluţiile să fie perfecte.Este ceea ce se traduce prin alura foarte simplă a diagramei Roozenboom în acest caz

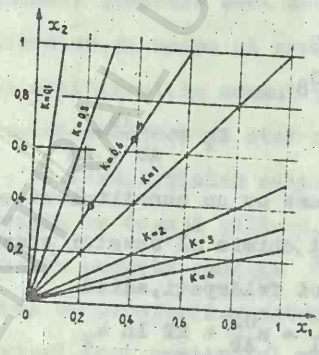


Fig.9.Diagrama Roozenboom în cazul legii distribuţiei a lui Nernst.Cele trei puncte se referă la compoziţia celor trei trabite etalon a lui T.F.W. Barth,cu x_1% Ab.în ortoză şi x_2% Ab în plagioclaz.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Asocierea feldspat alcalin,feldspat plagioclaz este frecventă în numeroase roci.Barth (1951) a pus la punct un termometru geologic care se bazează pe repartiţia albitului între cele două faze feldspatice.Principiul metodei este foarte simplu şi nu constituie decît o aplicare a legii lui Nernst.

In relatia (2), $\ln K_{Ab} = \frac{\mu_{Ab}^{02} - \mu_{Ab}^{01}}{RT}$, $\mu_{Ab}^{02} - \mu_{Ab}^{01} = -(\Delta G)_T^P$ şi deci,

$$K_{Ab} = \frac{x_1}{x_2} = e^{-\frac{(\Delta G)_T^P}{RT}} \qquad (5)$$

x_1 şi x_2 fiind fracţiile molare ale albitului în feldspatul alcalin şi în plagioglaz,iar $(\Delta G)_T^P$ variaţia entalpiei libere care întovărăseste trecerea unui mol de albit din faza plagioglaz în faza ortoză.

Deoarece variaţia de volum este neglijabilă,putem considera presiunea egală cu o atmosferă;relaţia devine,

$$\frac{x_1}{x_2} = e^{-\frac{(\Delta G)_T^\circ}{RT}} \qquad (6) \quad \text{sau încă,}$$

$$\ln K_{Ab} = \ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{(\Delta G)_T^\circ}{RT} \qquad (7)$$

Dacă cunoastem variaţia lui $(\Delta G)_T^\circ$ cu temperatura,prin determinarea experimentală a lui x_1 şi x_2,să calculăm temperatura de formare a rocii care conţine cele două faze feldspatice.

Din păcate,nu dispunem de datele experimentale necesare pentru calculul teoretic a lui $(\Delta G)_T^\circ$ deci a lui K_{Ab}.Această piedică a putut fi trecută de către Barth datorită cîtorva ipoteze simplificatoare suplimentare.

Să presupunem că,în intervalul de temperatură care interesează petrografia rocilor magmatice adică 200 - 1000°C

putem presupune că în relaţia (7) $\Delta Cp = 0$ .Obţinem deci,

$$\ln K_{Ab} = \ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{(\Delta H)}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (8)$$

(ΔH) şi (ΔS) fiind constante,independente de compoziţie şi de temperatură.

Funcţia $\ln K_{Ab} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este deci o dreaptă;pentru a o putea trasa este necesar să cunoastem un punct şi panta.

Punctul ales de Barth este acela reprezentat de cele trei trahite din care se poate aprecia,cu ajutorul unor consideraţii geologice şi cu o bună precizie,temperatura de formare (de ordinul 800°C) şi pentru care coeficientul de repartiţie rămîne practic constant $K_{Ab} = 0,6$,în ciuda diferenţelor de compoziţie a feldspaţilor (analizele 2,3,4 din tabelul Nr.3)

Acest din urmă punct constituie un test excelent de aplicabilitate a relaţiei (8).Dreapta poate fi trasată şi cu ajutorul a altor date din tabela temperaturilor de formare a diferitor roci.

Ecuaţia (8) poate fi transformată,

$$\ln K_{Ab} \sim -\frac{1400}{T} + 0,8 \qquad (9)$$ luînd pentru

H = +2800 cal/mol şi pentru S = + 1,6 cal/mol K valori rezonabile pentru diferenţele de entalpii şi entropii molare de dizolvare a albitului în ortoz şi în anortit.

Ecuaţia (9) scrisă sub forma:

$$T = \frac{1400}{0,8 - \ln \frac{x_1}{x_2}}$$

permite calculul temperaturii de formare a rocilor.Nu trebuie să uităm că metoda lui Barth a necesitat următoarele simplificări:

1.Anortitul,nu poate să formeze o soluţie solidă cu ortoza,ori se ştie că feldspaţii alcalini conţin puţin calciu.

2.S-au considerat feldspaţii alcalini soluţii solide perfecte.

3.S-a presupus că Cp = 0 în intervalul de temperaturi 200 - 1000°C ceea ce nu este adevărat.

In concluzie,nu trebuie să ne aşteptăm la o precizie prea mare prin folosirea metodei Barth însă,în domeniul pettrologiei această metodă este de neînlocuit.

Tabelul nr.3

	%Ab Ortoz	%Ab Plagioglaz	K_{Ab}	Temperaturi apropiate °C
1.Sanidinit	35	52	0,68	
2.Trahit cu labrador	23	38	0,61	800
3.Trahit cu oligoclaz	39	65	0,60	-
4.Trahit cu oligpclaz	41	70	0,60	-
5.Riodacit	41	72	0,57	700 - 800
6.Granit	29	72	0,40	500 - 600
7.Granit	31	89	0,35	-
8.Migmatit	31	85	0,36	450 - 550
9.Gnais ocular	27	77	0,35	-
10.Pegmatit	27	78	0,36	400 - 500
11.Pegmatit	20	59	0,34	-
12.Pegmatit	32	97	0,33	-
13.Pegmatit	23	83	0,28	350 - 450
14.Pegmatit	14	57	0,25	-
15.Pegmatit	18	80	0,23	-
16.Filoane hidrotermale cu adular	9	96	0,10	-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.Repartiţia fierului şi a magneziului între olivină şi piroxen (După Ramberg şi De Vore,1951 şi Ramberg,1958)

Schimbul de fier şi de magneziu,între o structură de tip olivină cu o structură de tip piroxen poate fi schematizat prin reacţia:

$$\underset{\text{Forsterit}}{Mg_2SiO_4} + 2\ \underset{\text{Ferosilit}}{FeSiO_3} \rightleftarrows \underset{\text{Fayalit}}{Fe_2SiO_4} + 2\ \underset{\text{Enstatit}}{MgSiO_3}$$

Atît forsteritul cît şi fayalitul pe de o parte,şi enstatitul şi ferosilitul pe de altă parte,formează soluţii solide.Condiţia de echilibru pentru o anumită temperatură şi presiune este:

$$\mu_{Fa}^{Ol} + 2\,\mu_{En}^{Pi} - \mu_{Fo}^{Ol} - 2\,\mu_{Fs}^{Pi} = 0 \qquad (1)$$

Fie x_1 şi $1 - x_1$, x_2 şi $1 - x_2$ fractiile molare ale magneziului şi ale fierului în olivină şi în piroxen,deci:

$$\underset{\text{Olivină}}{(Mg_{x_1}\ Fe_{1-x_1})_2SiO_4} \qquad \underset{\text{Piroxen}}{(Mg_{x_2}\ Fe_{1-x_2})\ SiO_3}$$

Se ştie că olivinele şi piroxenii sînt soluţii solide perfecte.Vom avea deci:

$$\mu_{Fo}^{OL} = \mu_{Fo}^{o} + RT \ln x_1$$

$$\mu_{Fa}^{OL} = \mu_{Fa}^{o} + RT \ln (1 - x_1)$$

$$\mu_{En}^{Pi} = \mu_{En}^{o} + RT \ln x_2$$

$$\mu_{Fs}^{Pi} = \mu_{Fs}^{o} + RT \ln (1 - x_2)$$

valori care,după introducere în ecuaţia (1) permit să scriem relaţia,

$$RT \ln \frac{(1 - x_1)\, x_2^2}{(1 - x_2)^2 x_1} = \mu_{Fo}^{o} + 2\,\mu_{Fs}^{o} - \mu_{Fa}^{o}\ 2\,\mu_{En}^{o} \qquad (2)$$

$$\mu_{Fo}^{o} + 2\,\mu_{Fs}^{o} - \mu_{Fa}^{o} - 2\,\mu_{En}^{o} = (\Delta G)_T^P$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atunci cînd toţi constituienţii reacţiei sînt puri şi constituie faze distincte.Relatia (2) devine:

$$\ln \frac{(1 - x_1)x_2^2}{(1 - x_2)^2 x_1} = - \frac{(\Delta G)_T^P}{RT} \text{ dacă } - \frac{(\Delta G)_T^P}{RT} = Kx$$

atunci,

$$\frac{(1 - x_1)x^2}{(1 - x_2)^2 x_1} = Kx \qquad (4)$$

Această expresie,nu este altceva decît legea acţiunii maselor redemonstrată pentru acest caz particular,Kx este constanta de echilibru exprimată în fracţii molare.

Este suficient de a determina experimental şi a calcula x_1 şi x_2,de a calcula Kx (ecuaţa 4) şi de a folosi relaţia,

$$\ln Kx = - \frac{(\Delta G)_T^P}{RT} \text{ sau}$$

$$\ln Kx = - \frac{(\Delta H)_T^o}{RT} + \frac{(\Delta S)_T^o}{R} - \frac{P(\Delta V)}{RT} \qquad (5)$$

Influenţa presiunii poate fi neglijată deoarece variaţia de volum este neglijabilă $V = 2{,}05\ cm^3$.Dacă considerăm că $\Delta Cp = 0$ relaţia (5) se simplifică şi devine,

$$\ln Kx = - \frac{(\Delta H)^o}{RT} + \frac{(\Delta S)_T^o}{R} \qquad (6) \quad \text{unde}$$

$(\Delta H)_T^o = - 2310$ cal iar R = 2 cal/K Ecuaţia (6) devine,

$$\ln Kx = - \frac{1160}{T} - \frac{(\Delta S)_T^o}{2}$$

Dacă vrem să ţinem seama şi de presiune,vom folosi relaţia:

$$\ln Kx = \frac{1160 + 0{,}025\ P}{T} - \frac{(\Delta S)_T^o}{2}$$

T în Kelvini,P în atmosfere şi ΔS în cal/K

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

11. Termodinamica soluţiilor minerale

Mineralele, sînt în general soluţii solide alcătuite din două sau mai multe substanţe individuale.

Soluţiile minerale pot să apară în natură în stările de agregare gazoasă, lichidă sau solidă. Cele mai răspîndite sînt soluţiile minerale solide cristaline sau aşa numitele cristalosoluţii.

Uneori ele apar ca amestecuri izomorfe între două sau mai multe substanţe cristaline cu simetrii asemănătoare, reprezentînd serii izomorfe, ca de exemplu seria feldspatului plagioglaz, seria olivinelor, seria piroxenilor monoclinici etc.

Totuşi, prin cristalosoluţii se înţeleg toate soluţiile posibile ale substanţelor minerale solide, nu neapărat izomorfe.

Substanţele individuale care intră în alcătuirea unei soluţii minerale, se numesc componenţii soluţiei. Un feldspat plagioglaz are ca componenţi albitul $NaAlSi_3O_8$, anortitul $CaAl_2Si_2O_8$ eventual feldspatul potasic $KAlSi_3O_8$.

Exprimarea cantităţii componentilor dintr-o soluţie se face în concentraţii molare sau în fracţii molare. Concentraţia molară X_i a unui component i dintr-o soluţie este dată de raportul

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_j} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Rezultă că X_i nu poate fi mai mare decît 1, valorile sale posibile sînt cuprinse între 0 şi 1.

In cazul amestecurilor de gaze concentraţia molară a componentului i se calculează cu ajutorul presiunilor partiale

ale gazelor:

$$X_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + \ldots p_j} = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i}{P}$$

p_1 ,p_2 ,p_3 ,...p_j sînt presiunile partiale ale componentilor gazoşi 1,2,3,...j.P este presiunea totală a amestecului gazos.

In funcţie de numărul componenţilor ,soluţiile pot fi bicomponente,tricomponente etc.

Gradul de diluţie a unei soluţii,este dată de diferenţa $1 - X_i$,unde X_i este concentraţia componentului cel mai abundent din soluţie.Cu cît este mai mică această diferenţă cu atît diluţia este mai mare.

Dacă într-o soluţie minerală,alcătuită din „i" componenţi, concentraţiile X_i pot să capete toate valorile cuprinse între 0 şi 1,spunem că soluţia este totală sau că substanţele minerale componente ale soluţiei au miscibilitate totală.In aceste soluţii,componenţii minerali pot fi găsiţi în orice proporţii.

Seriile izomorfe ale mineralelor sînt exemple de soluţii totale.Dacă,dimpotrivă,în soluţia minerală,unul din componenţi nu poate lua decît anumite valori,spunem că solubilitatea este parţială sau că miscibilitatea componentului în soluţie este parţială.Este evident că într-o astfel de soluţie,unul dintre componenţi are concentraţia mai mare decît ceilalţi,el putînd fi considerat solventul.De exemplu într-o soluţie formată din albit $NaAlSi_3O_8$ şi ortoză $KAlSi_3O_8$,în care albitul este abundent,putem spune că albitul este solventul,iar feldspatul potasic substanţa dizolvată.Insă,în aceeaşi soluţie,feldspatul potasic poate însă avea o miscibilitate parţială,pe cînd albitul şi anortitul $CaAlSi_2O_8$,pot fi total miscibile.

11.1.Mărimi partial molare

Fie un sistem omogen cu mai mulţi componenţi,la care compoziţia nu variază în cursul proceselor care au loc în sistem.Aceste procese pot fi tratate termodinamic folosind aceleaşi relaţii U,H,S,F,G, ca şi în cazul sistemelor monocomponente.Dacă însă,în urma schimbului de substanţă cu mediul,sistem deschis, sau pe seama unei reacţii chimice,sistem închis,se modifică compoziţia sistemului,se schimbă şi proprietăţile termodinamice ale lui.

In general,putem exprima variaţia unei funcţii termodinamice oarecare J,în funcţie de variaţile de temperatură,presiune şi compoziţie prin relaţia:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P}\right)_{T,n_i,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i$$

Se numeste mărime parţial molară, derivata partială $\left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$ reprezentată prin simbolul $\overline{J}_i$ deci:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P}\right)_{T,n_i,n_j} dP + \sum_i \overline{J}_i dn_i$$

Vom da de exemplu pentru entalpia liberă relaţia,

$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \overline{G}_i dn_i$ iar pentru energia liberă relaţia

$$dF = -S\,dT + P\,dV + \sum_i \overline{F}_i dn_i$$

Deci,în general,pentru a deosebi mărimile partial molare de mărimile molare ale componenţilor,le vom nota cu simbolurile $\overline{V}_i, \overline{U}_i, \overline{H}_i, \overline{S}_i, \overline{F}_i, \overline{G}_i$ etc.

Sensul fizic al mărimilor parţial molare ar fi:variaţia unui parametru ce se produce la introducerea unui mol dintr-un

component oarecare într-un sistem cu masa infinit de mare în comparaţie cu masa unui mol de substanţă astfel încît adausul de substanţă (sau pierderea) unui mol de substanţă să nu modifice compoziţia totală a sistemului.Mărimile parţial molar constituie o generalizare pentru fazele mixte a mărimilor molare obisnuite de la fazele pure.

Volumul

Fie un amestec de gaze perfecte la temperatura T şi la presiunea totală P.Volumul parţial molar al unui constituient „i" va fi:

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \qquad (1)$$

Deoarece toate gazele perfecte au aceeasi ecuaţie de stare,

$$V = \frac{RT}{P}\sum_i n_i \quad \text{şi} \quad \overline{V}_i = \frac{RT}{P} \qquad (2)$$

Insă, $RT / P = V_i$ (volumul molar al constituientului „i" în aceleasi condiţii de temperatură şi presiune),de unde $V_i = \overline{V}_i$ adică la gazele perfecte componenţii au acelaşi volum molar atît în stare pură cît şi în amestec.Putem scrie deci,

$$V = \sum_i n_i V_i = \sum_i n_i \overline{V}_i \qquad (3)$$

Relaţia arată că,în cazul gazelor perfecte volumul este o proprietate aditivă.Această proprietate corespunde cu legea lui Dalton (1801)

Presiunea parţială

Să considerăm un amestec de gaze perfecte care ocupă volumul V la temperatura T.Fie n_i,numărul de moli al constituientului i.

Se numeste presiune partială a constituientului i

presiunea pe care ar avea-o, dacă s-ar găsi singur în aceleaşi condiţii de volum şi temperatură

$P_i V = n_i RT$ (4) Deoarece toate gazele perfecte au aceeaşi ecuaţie de stare, se poate scrie:

$P V = nRT$ (2) unde $n = \sum_i n_i$ (5)

P fiind presiunea totală a amestecului de gaze perfecte.

Comparînd ecuaţia (4) cu ecuaţia (5), deducem următoarele relaţii:

$$P = \sum_i p_i \quad (6) \quad \text{şi} \quad p_i = P \frac{n_i}{n} = P \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (7)$$

Energia internă şi entalpia

Termodinamica clasică nu are posibilitatea să arate cum se comportă energia internă a unui gaz cînd acesta se găseste într-un amestec de gaze. Admitem că pentru un gaz perfect, energia internă partial molară $\overline{U}$ a constituientului „i" este egală cu energia internă molară dacă acesta este singur, în aceleasi condiţii de temperatură şi presiune, adică $\overline{U}_i = U_i$ şi deci

$U = \sum_i n_i U_i$ (8) Dacă în ecuaţia de definiţie a entalpiei $H = U + PV$ introducem relaţiile (3) şi (8) obţinem: $H = \sum_i n_i U_i + P \sum_i n_i V_i = \sum_i n_i (U_i + PV_i)$

$U_i + PV_i = H_i$ şi deci $H = \sum_i n_i H_i$ şi deci $\overline{H}_i = H_i$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Entropia

Entropia unui gaz perfect, funcţie de o anumită temperatură şi presiune, poate fi exprimată prin relaţiile:

$dS = R\, d\ln P$ sau $S = S^{o} - R \ln P$

S^{o} fiind entropia gazului la presiunea de o atmosferă şi la temperatura T. Aceste relaţii rămîn valabile şi cînd gazul perfect se găseste într-un amestec de gaze perfecte

$$d\overline{S}_i = - R\, d\ln P_i \quad \text{şi} \quad \overline{S}_i = S_i^{o} - R \ln P_i$$

P_i fiind presiunea partială a constituientului „i". Dacă,

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_1 n_i} P = x_i P \quad \text{atunci,}$$

$$d\overline{S}_i = - R\, d\ln P - R\, d\ln x_i \quad \text{şi} \quad \overline{S}_i = S_i^{o} - R \ln P - R \ln x_i$$

Si dacă $S_i^{o} - R \ln P = S_i^{P}$ atunci $\overline{S}_i = S_i^{P} - R \ln x_i$

S_i^{P} este entropia molară a constituientului „i" pur, la presiunea P şi la temperatura T, iar x_i este fracţia molară a constituientului „i" în amestec.

Soluţii minerale ideale şi reale

Să comparăm proprietăţile molare J_i ale substanţei minerale pure „i", cu proprietăţile partial molare $\overline{J}_i$, ale aceleiaşi substanţe, însă aflată într-o soluţie.

Funcţie de natura proprietăţii termodinamice şi de natura soluţiei, putem avea două feluri de soluţii minerale, ideale şi reale.

1. In cazul soluţiei ideale, $V_i - \overline{V}_i = 0$ şi $H_i - \overline{H}_i = 0$ adică la soluţii ideale componentii au acelaşi volum molar şi aceeasi entalpie molară, atît în stare pură cît şi în soluţie.

BCUAIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aceea, în cazul soluţiilor ideale sînt valabile ecuaţiile $V_{sol}=\sum_i n_i V_i = \sum_i n_i \overline{V}_i$ şi $H_{sol}=\sum_i n_i H_i = \sum_i n_i \overline{H}_i$

cu alte cuvinte, formarea unei soluţii ideale nu duce la variaţii de entalpie, adică nu este însoţită de efecte calorice.

2. In cazul soluţiilor reale, volumul partial molar $\overline{V}_i$ nu mai este egal cu volumul molar V_i al substanţei pure. Aceeasi inegalitate există şi în cazul entalpiilor molare H_i şi a entalpiilor partial molare $\overline{H}_i$. Deci, pentru soluţiile neideale sînt valabile inegalităţile $V_i - \overline{V}_i \neq 0$ şi $H_i - \overline{H}_i \neq 0$

In cazul cînd $H_i < \overline{H}_i$ intrarea în soluţie a substanţei este însoţită de o crestere a entalpiei molare, ceea ce arată că formarea soluţiei se face cu absorbţie de căldură, deci este însoţită de efect endoterm şi invers, dacă $H_i > \overline{H}_i$, intrarea în soluţie a substanţei este însoţită de o micşorare a entalpiei, deci de degajare de căldură, adică de efect exoterm.

Deci practic, prin măsurători de efecte calorice putem să ne dăm seama dacă o soluţie este ideală unde efectele calorice lipsesc, sau neideală, unde efectele calorice sînt prezente. Ca exemplu de soluţie ideală, să luăm în considerare cazul dizolvării olivinei în acid fluorhidric. Căldura molară de dizolvare a olivinei în acid fluorhidric, la o anumită temperatură şi presiune este: $(\Delta H)_{OL} = H'_{OL} - H_{OL}$

H_{OL} şi H'_{OL} fiind entalpiile molare absolute, în condiţiile de temperatură şi presiune ale experienţei, a olivinei şi a soluţiei. Dacă soluţia este foarte diluată şi presupunînd că forsteritul şi fayalitul formează o soluţie solidă perfectă, putem scrie:

$$H_{OL} = x\,H_{Fa} + (1 - x)\,H_{Fo}$$

$$H'_{OL} = x\,H'_{Fa} + (1 - x)\,H'_{Fo}$$

unde,

H_{Fa} - este entalpia molară a fayalitului pur

H_{Fo} - entalpia molară a forsteritului

H'_{Fa} - entalpia molară a soluţiei de fayalit

H'_{Fo} - entalpia molară a soluţiei de forsterit

$$x = \frac{Fa}{Fa + Fo}$$ fracţia molară a fayalitului în olivină

De unde, $H_{OL} = x(H'_{Fa} - H_{Fa}) + (1-x)(H'_{Fo} - H_{Fo})$ şi punînd,

$H'_{Fa} - H_{Fa} = \Delta H_{Fa}$

$H'_{Fo} - H_{Fo} = \Delta H_{Fo}$ obţinem:

$$(\Delta H)_{OL} = x(\Delta H)_{Fa} + (1 - x)(\Delta H_{Fo})$$

Măsurătorile calorimetrice ale lui Sahama şi Torgeson (1949) au aratat că căldura de dizolvare a olivinei în HF este o funcţie liniară de fracţia molară x a fayalitului, ceea ce dovedeste că acest mineral poate fi considerat ca o soluţie solidă perfectă. Căldura de formare a unei soluţii solide perfecte din constituenţii săi este nulă. Pentru olivină, de exemplu,

$$\underset{\text{Fayalit}}{x\,Fe_2SiO_4} + \underset{\text{Forsterit}}{(1 - x)MgSiO_4} \rightarrow \underset{\text{Olivină}}{(Fe_xMg_{1-x})_2SiO_4}$$

$$(\Delta H) = H_{OL} - x\,H_{Fa} - (1 - x)H_{Fo} \quad \text{deci } (\Delta H) = 0$$

Ca exemplu de soluţie neideală să considerăm cazul clasic al dizolvării acidului sulfuric în apă, dizolvare care are loc cu degajare mare de căldură.

$$(\Delta H) = H_{sol} - x\,H_{H_2SO_4} - (1 - x)\,H_{H_2O}$$

$$H_{Sol} = x\,\bar{H}_{H_2SO_4} - (1 - x)\bar{H}_{H_2O} \quad \text{de unde,}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta H = x(\overline{H}_{H_2SO_4} - H_{H_2SO_4}) + (1 - x)(\overline{H}_{H_2O} - H_{H_2O})$$

Soluţia nefiind ideală,

$\overline{H}_{H_2SO_4} \neq H_{H_2SO_4}$ şi $\overline{H}_{H_2O} \neq H_{H_2O}$ In acest caz,

$(\Delta H) < 0$

Ca exemple de soluţii ideale citäm amestecurile de gaze perfecte sau majoritatea cristalosoluţiilor din seriile izomorfe,al căror component rămîne ideal chiar şi la concentraţii foarte mari,cum sînt olivinele,piroxenii,amfibolii,feldspaţii plagioclazi,etc.

Entropia soluţiilor minerale

Trecerea unei substanţe pure în stare de amestec atrage după sine o crestere a gradului de dezordine şi deci o crestere a entropiei substanţei,indiferent dacă soluţia este ideală sau nu.De aici rezultă că în condiţii izobar-izoterme,un mol de substanţă pură are o entropie molară Si,mai mică.decît a soluţiei,adică, $Si < \overline{Si}$ sau $\overline{Si} - Si > 0$ Gradul de dezordine al unei substanţe aflată în soluţie este influenţat de concentraţia soluţiei,crescînd pe măsură ce se micşorează concentraţia soluţiei X_i.Deci,entropia substanţei dintr-o soluţie, este influenţată de concentraţia substanţei.Dacă însă,odată cu intrarea substanţei în soluţie,are loc şi o schimbare a volumului molar al substanţei,ea poate,de asemenea,să influenteze entropia.La soluţii ideale,efectul de volum este zero.La soluţii reale efectul variaţiei volumului este incomparabil mai mic decît efectul concentraţiei.De aceea,vom insista doar asupra influenţei concentraţiei asupra entropiei Această influenţă

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este dată de relaţia $\bar{S}i = Si - R \ln X_i$ unde Si este entropia molară a substanţei pure, $\bar{S}i$ entropia partial molară iar R constanta universală a gazelor. Deoarece X_i este subunitar $\ln X_i$ are valoare negativă şi $\bar{S}i - Si = - R \ln X_i > 0$.

In valoare absolută, termenul $R \ln X_i$ creste nelimitat cu diluţia, tinzînd spre infinit pe măsură ce X_i se apropie de zero, de unde rezultă că entropia partial molară $\bar{S}i$ a componentului tinde şi ea să crească nelimitat cu diluţia. Si invers, entropia partial molară a componentului din soluţie scade cu creşterea concentraţiei componentului, pînă la o limită egală cu entropia molară a componentului pur.

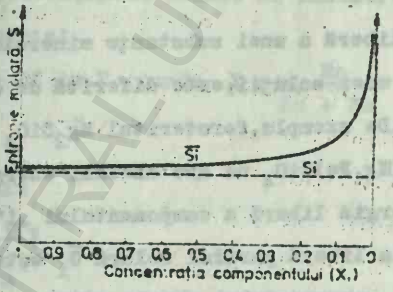


Fig.10. Variaţia entropiei molare şi partial molare cu concentraţia

Cunoscînd dependenta de concentraţie a entropiilor molare ale componentilor dintr-o soluţie, este usor să se calculeze entropia întregii soluţii dacă se ştiu concentraţiile X_i ale componentilor. Dacă ne referim la un mol de soluţie alcătuită din componentii 1,2,3,..i în concentraţii $X_1, X_2, ..X_i$

entropia întregii soluţii va fi:

$$S_{sol} = \sum X_i S_i - \sum R \ln X_i$$

Pentru exemplul dizolvării olivinei în acid fluorhidric, relaţiile de calcul sînt:

$$S_{Fa} = S_{Fa} - R \ln X$$

$$S_{Fo} = S_{Fo} - R \ln(1 - X)$$

$$S_{OL} = X S_{Fa} + (1 - X) S_{Fo} \quad \text{de unde,}$$

$$S_{OL} = X S_{Fa} + (1 - X) S_{Fo} - R[X \ln X + (1 - X)\ln (1 - X)]$$

Se vede că,spre deosebire de volum,energie internă şi entalpie,entropia unei soluţii minerale ideale nu este o proprietate aditivă.

Potenţialul chimic

Energia liberă a unei substanţe minerale,care apare ca un component al unei soluţii,este diferită de energia liberă a substanţei pure.De exemplu,forsteritul Mg_2SiO_4 din olivina mixtă feromagnesiană $(Mg,Fe)SiO_4$ nu are aceeasi energie liberă ca forsteritul pur.Energia liberă a componentului „i",în stare de soluţie,adică energia liberă partial molară $\overline{G}_i$ este egală cu potenţialul chimic al componentului chimic,adică,

$$\overline{G}_i = u_i = \left(\frac{\partial G_{sol}}{\partial n_i}\right)_{T,P,X_1,X_2,..X_j}$$

Ca sens fizic,potenţialul chimic al componentului „i"este variaţia energiei libere a întregii soluţii,cînd în soluţie intră sau iese un mol de component i,fără ca concentraţia celorlalţi componenţi să se modifice,în condiţii izoterm-izobare.

Pentru componentul pur energia liberă molară este dată de relaţia $G_i^o = H_i^o - T S_i^o$ Valoarea energiei partial molare

adică a componentului i aflat în soluţie este dat de relaţia

$\mu_i = \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\,\overline{S}_i$ Făcînd diferenţa dintre G_i^o şi $\overline{G}_i = \mu_i$ vom obţine,

$G_i^o - \mu_i = (H_i^o - TS_i^o) - (\overline{H}_i - T\overline{S}_i) = (H_i^o - \overline{H}_i) - T(S_i^o - \overline{S}_i)$

Dacă soluţia este ideală $H_i^o - \overline{H}_i = 0$ .In acest caz $G_i^o - \mu_i = - T(S_i^o - \overline{S}_i)$ La soluţia ideală $\overline{S}_i = S_i^o - R \ln X_i$ sau $S_i^o - \overline{S}_i = R \ln X_i$ şi deci

$G_i^o - \mu_i = - T(S_i^o - \overline{S}_i) = - RT \ln X_i$ sau încă,

$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln X_i$ sau $\mu_i = G_i^o + RT \ln X_i$ relaţie deja dedusă relaţia (16) discutată la capitolul potenţial chimic.

De exemplu,potenţialul chimic al enstatitului într-un piroxen,se poate scrie:

$$\mu_{En}^{Pi} = \mu_{En}^{o} + RT \ln X \quad \text{unde} \quad X = \frac{En}{En + Fs} = \frac{Mg}{Mg + Fe}$$

unde:

En - Enstatit

Fs - Ferosilit

Pi - Piroxen

11.3. Forţa motrice a miscibilităţii.Condiţia de echilibru în soluţii.

Dizolvarea reciprocă a unor componenti se poate desfăşura de la sine dacă în procesul de dizolvare are loc o micşorare a energiei libere a sitemului.Această micşorare, ΔG,constituie forta motrice a dizolvării spontane,care este dată de diferenţa, $\Delta G = G_{sol} - \sum G_i < 0$, unde $\sum G_i$ sînt energiile libere ale componentilor în stare pură.Plecînd de la ecuaţia de definiţie a entalpiei libere $G = H - TS$ şi făcînd înlocuirile în ecuaţia de mai sus,

obţinem $\Delta G = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$ unde ΔH_{sol} este entalpia de dizolvare, adică variaţia entalpiei sistemului în decursul dizolvării reciproce a componenţilor. In funcţie de semn, ΔH_{sol} poate fi pozitiv, proces endoterm, sau negativ, proces exoterm. Mărimea ΔS_{Sol}, entropia de dizolvare este întotdeauna pozitivă, avînd în vedere dezordinea mai mare a soluţiei în comparaţie cu starea pură a componentilor.

In majoritatea cazurilor, formarea spontană a soluţiei minerale este însoţită de un efect exoterm. Sînt şi cazuri de dizolvări spontane endoterme. In practică se întîlnesc două cazuri:

1. Cazul soluţiilor ideale cînd, $\Delta H_{sol} = 0$ şi $\Delta S_{sol} > 0$

In acest caz forţa motrice a dizolvării este,

$\Delta G = - T\Delta S_{Sol} < 0$ Toate soluţiile solide şi lichide intră în această categorie. In condiţiile termice ale crustei terestre, componenţii cristalini ai sistemelor minerale, indiferent de compoziţia lor chimică sau structurală, tind spontan să se dizolve reciproc pînă la o anumită proportie funcţie de natura componenţilor şi de temperatură.

2. Cazul soluţiilor reale. In cazul soluţiilor reale întîlnim două situaţii:

a. $\Delta H_{Sol} < 0$ efect exoterm şi $S_{Sol} > 0$. Forţa motrice a dizolvării este: $G = \Delta H_{Sol} - T\Delta S_{Sol} < 0$

Componentii se amestecă integral în orice proportie, formarea soluţiei fiind un proces spontan, cu efect caloric exoterm.

b. $\Delta H_{Sol} > 0$ efect endoterm şi $\Delta S_{Sol} > 0$ Semnul forţei motrice depinde de valorile absolute ale mărimilor $[\Delta H_{Sol}]$ şi $[T\Delta S_{Sol}]$ adică :

$\Delta G > 0$ cînd $[\Delta H_{Sol}] > [T\Delta S_{Sol}]$ şi

$\Delta G < 0$ cînd $[\Delta H_{Sol}] < [T\Delta S_{Sol}]$

La dizolvarea reciprocă a majorităţii componentilor minerali se parcurg teoretic două etape:

-etapa iniţială de formare spontană a soluţiei foarte diluate,fără efect caloric şi,

-etapa de formare spontană a soluţiei reale cu efect caloric endoterm,crescător ca valoare,proportional cu concentraţia componentilor în soluţie.In această etapă ΔH_{Sol} creste în valoare începînd de la zero pînă în momentul cînd $\Delta H_{Sol} = T\Delta S_{Sol}$

In momentul egalităţii,concentraţia reprezintă concentraţia de saturatie a componenţilor la temperatura T.In momentul atingerii concentraţiei de saturaţie,soluţia este la echilibru.

Condiţia de echilibru a soluţiilor minerale poate fi formulată în două feluri:

-Echilibrul dintre solvent şi solvit este stabilit în în momentul cînd forţa motrice a dizolvării este nulă

$[\Delta H_{Sol}] = [T\Delta S_{Sol}]$ sau,

- La echilibru,potentialul chimic al unuia şi aceluiaşi component,repartizat în două sau mai multe faze minerale are aceeaşi valoare.Adică la echilibru, $u_i^1 = u_i^2 = u_i^f$ unde diferitele faze sînt notate cu indicii 1,2,..f.

11.4.Influenţa temperaturii şi a presiunii asupra solubilităţii mineralelor

1.Influenţa temperaturii.Relaţia dintre solubilitate şi temperatură poate fi dedusă usor,plecînd de la situaţia cînd substanţa solubilă este formată dintr-un singur component şi cînd dizolvarea ei în altă substanţă este congruentă,iar soluţia rezultată în urma dizolvării se comportă ideal.

Din condiţia de păstrare a echilibrului în timpul modificării izobare a temperaturii şi concentraţiei A în faza 1 şi anume

$$-S_A\,dT = -S_A^{Sol}dT + RT\ln X_A$$ se deduce,

$$\left(\frac{\partial X_A}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{S_A^{Sol} - S_A}{RT}\right) X_A$$ unde X_A este concentraţia la echilibru (solubilitatea) componentului A în faza 1, S_A şi S_A^{Sol} entropiile substanţei A în stare pură şi respectiv în soluţie. $S_A^{Sol} - S_A$ reprezintă entropia de dizolvare a componentului şi este pozitivă în majoritatea cazurilor.Din această cauză,pentru majoritatea cazurilor de dizolvare,solide în solide, solide în lichide şi lichide în lichide,solubilitatea creste cu cresterea temperaturii,deoarece entropia de dizolvare este pozitivă.Excepţie fac unele gaze care se dizolvă în solide sau în lichide cînd entropia de dizolvare este negativă.

In consecinţă,dacă la temperaturi relativ mici pot exista două substanţe minerale solide sau lichide la care solubilitatea reciprocă este limitată,la temperaturi ridicate solubilitatea este totală.Deci,trebuie să fie o temperatură minimă,o temperatură critică de trecere de la solubilitatea limitată la solubilitatea totală.Pentru sistemul considerat,temperatura critică

este o constantă care delimitează domeniul miscibilității totale de a miscibilității partiale.Pentru sistemul albit $NaAlSi_3O_8$ și ortoză $KAlSi_3O_8$ T_c este de 680°C asa cum se vede din Fig.11

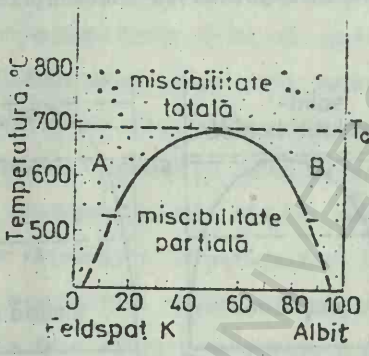


Fig.11.Miscibilitatea feldspaților alcalini funcție de temperatură.

Prin ridicarea temperaturii,toate mineralele solide încep să se dizolve unele în altele,însă nu toate aceste temperaturi critice sînt reale,deoarece multe sisteme minerale solide ajung să se topească înainte de a ajunge la miscibilitate totală.Din acest punct de vedere,sistemele minerale pot fi grupate în două categorii:

1.Sisteme la care temperatura critică T_c se găseste sub temperatura minimă de topire a sistemului T_t,sau egală cu aceasta.La aceste sisteme,în domeniul termic cuprins între T_c și T_t există o singură fază solidă mixtă,pe cînd în domeniul termic sub T_c se găsesc numai miscibilități partiale și deci pot exista două sau mai multe faze.Este cazul sistemului albit - ortoz.

2.Sisteme la care temperatura critică este doar virtuală

fiind situată peste temperatura de topire.In acest caz,termenii sistemului solid nu pot avea decît o solubilitate partială.

Miscibilitatea poate fi totală numai în stare lichidă, fapt care se întîlneste la majoritatea substanţelor minerale.

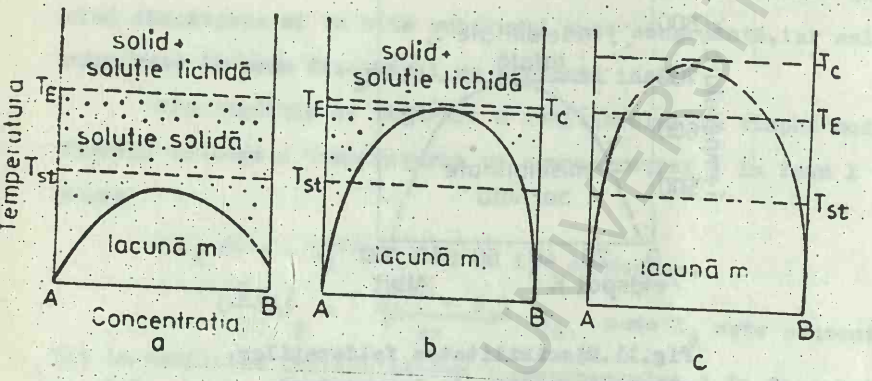


Fig.12.Poziţiile temperaturii critice T_c a soluţiei binare faţă de temperatura minimă de topire T_E a sistemului.

a.Sisteme la care $T_c < T_E$

b.Sisteme la care $T_c = T_E$

c.Sisteme la care $T_c > T_E$

$T_{st.}$ este temperatura de referinţă

2.Influenţa presiunii.Concentraţia de saturaţie X_i a componentului „i" funcţie de presiunea totală P este dată de relaţia:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i - \bar{V}_i}{RT}$$ valabilă pentru soluţiile ideale.

Pentru soluţiile reale trebuie luată în considerare activitatea de saturaţie a_i şi deci,

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i - \bar{V}_i}{RT}\, a_i$$

V_i reprezentînd volumul molar al componentului „i" în stare pură, iar $\overline{V}_i$ volumul partial molar. Relaţiile arată că miscibilitatea este influenţată de presiune numai dacă $V_i = \overline{V}_i$ şi anume:

1. Dacă $V_i > \overline{V}_i$, adică dacă dizolvarea este însoţită de micşorare de volum, creşterea presiunii determină o creştere a solubilităţii. Este cazul dizolvării substanţelor gazoase şi lichide cînd dizolvarea are loc cu micşorare de volum.

La dizolvarea lichidelor în lichide sau în solide, efectul presiunii este incomparabil mai mic. In cazul soluţiilor parţiale, extrem de răspîndite în natură, dacă la suprafaţa scoarţei multe minerale manifestă o miscibilitate extrem de limitată, la presiunile de la baza crustei terestre, şi cu atît mai mult din manta, acestea pot deveni complet miscibile.

2. Dacă $V_i < \overline{V}_i$ creşterea presiunii determină o scădere a miscibilităţii.

Există puţine date în literatură cu privire la volumele partial molare ale componenţilor minerali, în diferite cristalosoluţii.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11.5. Influenta stressului asupra solubilității mineralelor în fluide

Echilibrele dintre solide și soluțiile fluide pot fi influențate de stress, avîndu-se în vedere că strssul determină o variație a presiunii fazelor solide, netransițîndu-se fluidelor.

Relația dintre strss și solubilitatea substanței i solde în fluidd este:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial \vec{P}}\right) = X_i \frac{V_s}{RT}$$ unde:

X_i - este concentrația substanței solide în fluid

V_s - volumul molar al solidului

$\vec{P}$ - media celor trei componente ale strsslui după cele trei directii perpendiculare P_1, P_2, P_3

Prin integrarea ecuației (1) obținem,

$$V_s(\vec{P}_2 - \vec{P}_1) = RT \ln \frac{X_2}{X_1}$$ unde $\ln X_2 = \ln X_1 + \frac{Vs}{RT}(P_2 - P_1)$

Rezultă că influența strssului asupra solubilității mineralelorr este funcție numai de volumul molar al solidului V_s.

La temperatură constantă, cresterea stresului determină întotdeauna o crestere a solubilității, proportional cu volumul molar al substantei solide. De exemplu, la 25°C, cresterea stressului 1000 atm determină o crestere a solubilității cuartului (V_s=22cm^3) de 2,6 ori, a calcitului (V_s= 37 cm^3) de 6,5 ori, a distenului (V_s = 44 cm^3) de 5.9 ori, a andaluzitului (V_s = 51,5 cm^3) de 8,1 ori, a albitului (V_s = 100 cm^3) de 59 ori.

Dacă stressul actionează asupra unei asociații de minerale, aflate în echilibru cu o soluție fluidă, va avea loc o dizolvare suplimentară a tuturor mineralelor, micșorîndu-se masa lor. Dar, în același timp se pot schimba și raporturile cantitative

dintre minerale în sensul că mineralele mai puţin dense,cu volume molare mai mari,îşi micşorează proportia faţă de mineralele mai dense.

Creşterea stressului are probabil o implicaţie ceva mai mare în cazul modificaţiilor polimorfe,care coexistă în aceeaşi paragenează,deoarece poate duce la o dizolvare totală a modificaţiilor mai puţin dense şi conservarea modificaţiilăr mai dense.Este cazul distenului andaluzitului şi silimanitului din şisturile cristaline.Scăderea stressului poate conduce la procesul contrar.

11.6.Influenţa suprafetei de separaţie solid-fluid asupra solubilităţii

Solubilitatea mineralelor este influenţată şi de suprafaţa de separaţie dintre faza solidă şi soluţia fluidă.Suprafaţa mineralului solid depinde de gradul de diviziune a mineralului şi este cu atît mai mare cu cît particulele sînt mai mici.Creşterea suprafetei mineralului duce la o creştere egală a suprafetei fluidului înconjurător avînd în vedere suprafaţa de separaţie comună ambelor faze.Dacă însă ne referim nu la suprafeţele totale de contact ci la suprafeţele molare,variaţiile de suprafaţă pot să nu mai fie egale,deoarece suprafeţele molare depind de masele celor două faze.Astfel,presupunînd că masa fluidului este mult mai mare decît masa mineralului solid, la aceeiaşi variaţie a suprafetei totale vom avea o variaţie a suprafetei molare mult mai mare la solid decît la fluid.In acest caz,putem presupune că suprafata fluidului rămîne constantă, singura variabilă fiind suprafata molară a solidului.

Dacă ne referim la acest caz particular, variaţiei suprafetei molare a solidului ∂_s, îi corespunde o variaţie $\partial\mu$ a potenţialului chimic. Menţinerea echilibrului dintre solid şi dizolvantul fluid pe timpul variaţiei suprafetei, presupune egalitatea $\partial u = \sigma \partial_s$ sau $\partial u = RT\,\partial \ln X$ $RT\,\partial \ln X = \sigma \partial_s$ de unde rezultă,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_{T,P} = X\sigma/RT$$ unde σ este tensiunea superficială a solidului la interfaţa cu fluidul, iar X concentraţia de echilibru a substanţei solide în fluid. Sensul fizic al ecuaţiei este următorul:

1. O crestere a suprafetei molare a solidului atrage după sine o crestere corespunzătoare a solubilităţii solidului în fluid.

2. Cu cît dimensiunea medie a cristalelor este mai mică cu atît este mai mare solubilitatea acestora în fluide. Ca o consecinţă, dacă în acelaşi fluid există cristale cu dimensiuni diferite, cristalele cu dimensiune mai mică, avînd o solubilitate mai mare, se pot dizolva, iar cristalele mai mari, cu solubilitate mai mică, pot creste.

Tensiunile superficiale au valori variabile, fiind funcţie de temperatură, de impurităţile adsorbite pe suprafeţe, de natura cristalului si a fluidului adiacent. Din păcate aceste date sînt puţin cunoscute.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

II.7. Solubilitatea mineralelor solide în apă

La temperaturi şi presiuni obişnuite solubilitatea diferitelor tipuri de minerale este diferită în apa lichidă. Halogenurile de sodiu şi potasiu au o solubilitate relativ mare în apă pe cînd silicaţii, oxizii şi sulfurile manifestă o solubilitate foarte mică în apa pură. La aceste minerale solubilitatea creşte cu cresterea temperaturii, deosebindu-se de carbonaţi şi unii sulfaţi la care solubilitatea scade cu cresterea temperaturii, în intervalul de temperaturi 0° - 300°C. In schimb, la toate mineralele solide solubilitatea creste odată cu cresterea presiunii.

Trebuie menţionat efectul „salin" după care, în aceleaşi condiţii izoter-izobare, solubilitatea în apă a unuia şi aceluiaşi mineral este influenţată de natura celorlalte minerale prezente în soluţie. De exemplu prezenţa halitului şi silvinei măreşte solubilitatea fluorinei, calcitei etc. sau prezenţa halogenurilor în soluţie poate determina formarea unor complecsi solubili ca $[SiF_6]^{-2-}$ $[AlF_6]^{3-}$ etc. Prin intermediul unor astfel de complecsi este mărită solubilitatea sulfurilor de plumb, cupru, zinc, etc. în apă, care altfel au o solubilitate extrem de scăzută.

Tot experimental s-a stabilit că solubilităţile aceluiaşi mineral în cele două faze: lichidă şi vapori, ale aceluiaşi lichid este diferită, solubilitatea în faza lichidă fiind mai mare decît în faza gazoasă. Concentraţiile la echilibru, sînt date de rapoartele:

$$\frac{X_v}{X_l} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^n = K_D \quad \text{unde:}$$

K_D - este coeficientul de repartiţie

X_v şi X_l-sînt concentraţiile în fazele vapori şi lichid exprimate procente.

ρ_v şi ρ_l-densităţile vaporilor şi ale lichidului

n - este o constantă specifică fiecărei substanţe minerale,de exemplu n = 1,9 pentru cuarţ,n = 4,4 pentru halit,n = 8,4 pentru Na_2SO_4,n = 8,4 pentru anhidrit.

Rezultă că în faza de vapori,solubilitatea mineralelor solide este mult mai mică decît în apa lichidă,diferenţele crescînd pe măsură ce scade diferenţa dintre densitatea vaporilor şi lichidului coexixtent.

Relaţia are o importanţă geologică deosebită,deoarece vaporizarea soluţiilor apoase lichide este acompaniată de precipitarea masivă a componentilor,ceea ce este de asteptat în cazul depunerilor din soluţii hidrotermale.

11.8.Solubilitatea gazelor în apă

La temperaturile obişnuite,gazele minerale CO_2,HCl,H_2S etc.prezintă o miscibilitate totală cu vaporii de apă din atmosferă.Cu apa lichidă miscibilitatea acestor gaze este limitată şi este funcţie de temperatură,presiune şi de natura gazului,de caracterul polar sau nepolar al gazului.Apa avînd o moleculă polară,gazele H_2S,HF,HCl au o miscibilitate mult mai mare în apa lichidă decît gazele nepolare,H_2,gazele inerte etc.

Solubilitatea gazelor în apă este dată de relaţia,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\ln X_g^l = \frac{S_l - S_g(T - T_o)}{R\,T}$$ unde,

X_g^l - este concentraţia de saturaţie a gazului în lichid;

S_g - entropia substanţei i în stare gazoasă, la temperatura T;

S_l - entropia aceleiaşi substanţe i, însă în stare lichidă la temperatura T;

T_o - temperatura de lichefiere a gazului i.

Diferenţa $S_l - S_g$ are valoare negativă deoarece entropia gazului este întotdeauna mai mare decît entropia lichidului.

Diferenţa $T - T_o$ este pozitivă, deoarece temperatura de lichefiere a gazelor T_o este mai mică decît temperatura T, la care se găseste solventul lichid.

Dacă $T = T_o$ solubilitatea gazelor în lichide este maximă.

Pe de altă parte, solubilitatea gazelor creste cu creşterea presiunii. In cazul unui amestec de gaze, solubilităţile gazelor sînt direct proportionale cu presiunile lor partiale.

Excepţiile de la această regulă apar în cazul cînd între apă şi gaze, au loc reacţii chimice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12.Echilibrele de fază în sistemele minerale heterogene

Sistemele minerale héterogene care alcătuiesc planeta roci,minereuri,minerale etc.au suferit sau suferă încă o multitudine de procese.Cele mai importante sînt acelea care privesc schimbarea numerică sau calitativă a fazelor,procese pe care le denumim schimbări de fază şi,ca exemple citäm topirea, dizolvarea,vaporizarea,transformarea alotropică etc.

Aceste transformări tind,ca orice proces natural,spre o stare de energie liberă mai mică decît cea prezentată la un moment dat.In decursul procesului,tind să dispară fazele cu energii libere mai mari,iar în momentul în care se realizează fazele cu cea mai mică energie liberă pentru condiţiile fizice şi chimice date,sistemul heterogen este stabil din punct de vedere termodinamic.

Intr-un astfel de sistem,componentii comuni ai fazelor au aceeaşi energie liberă şi este exclusă trecerea unilaterală a componenţilor dintr-o fază în alta.Se spune că sistemul este în echilibru fizic.

Echilibrul fizic se tratează separat de echilibrul chimic,desi între ele nu există deosebiri esenţiale.Echilibrul fizic este guvernat de legea fazelor a lui Gibbs (1876) şi de ecuaţia Clapeyron,dare constituie o expresie cantitativă a principiului lui Le Chatelier,a deplasării echilibrelor,aplicat sistemelor heterogene.

Pentru mineralogie,geochimie,petrologie etc.noţiunea

de echilibru termodinamic este importantă deoarece, ea posibilitatea să se prevadă numărul fazelor dacă se cunoaste numărul componentilor din sistem precum şi sensul transformării de fază dacă se cunoaste sensul de variaţie al factorului perturbant.

Legea fazelor

Legea fazelor sau regula fazelor este una dintre cele mai generale legi a termodinamicii chimice.Legea fazelor se referă la sistemele care se află în echilibru.Pentru a caracteriza starea sistemului aflat la echilibru,sînt necesare datele care se referă la condiţiile fizice,temperatură,presiune, cîmp electric,cîmp magnetic etc.şi cele care se referă la concentraţiile componenţilor în faze.

In sensul legii fazelor,componenţii (c) sînt speciile de molecule ale căror concentraţii sînt variabile independente în ecuaţia de stare.Numărul componentilor se mai poate defini şi prin cel mai mic număr de specii moleculare cu ajutorul cărora poate fi exprimată compoziţia oricărei faze din sistem.

Numărul maxim de faze care pot coexista în echilibru, este cel mult egal cu (c + f) adică $f \leqslant c + 2$

Legea fazelor se demonstrază cu ajutorul condiţiilor generale de echilibru termodinamic.Variabilele care determină starea fiecărei faze sînt cele „c" fractii molare ale componenţilor,din care numai (c - 1) sînt independente,dat fiind că între ele există relaţia:

$$\sum_{i=1}^{c} X_i = 1$$

Pentru toate cele f faze,vor exista f(c - 1) variabile

de compoziţie,iar dacă se adaugă presiunea şi temperatura,rezultă în total $f(c-1)+2$ variabile de stare.

Intre aceste variabile există însă anumite ecuaţii de legătură impuse de starea echilibrului termodinamic şi anume, potenţialul chimic al unui component oarecare trebuie să fie acelaşi în toate fazele: $u_i^I = u_i^{II} = \ldots u_i^f$

Aceasta dă $(f-1)$ ecuaţii de legătură pentru fiecare component.Pentru toţi cei c componenti vor exista $(f-1)c$ ecuaţii.

Dacă numărul ecuaţiilor este egal cu numărul necunoscutelor,toate necunoscutele vor fi determinate şi sistemul se numeşte invariant.In acest caz,

$$f(c-1)+2 = c(f-1)$$

După desfacerea parantezelor şi reducerea termenilor asemenea obţinem,

$f = c + 2$ Dacă numărul ecuaţiilor este mai mic decît numărul necunoscutelor,înseamnă că nu toate variabilele de stare sînt determinate,unele dintre ele putînd lua valori arbitrare,fără ca starea de echilibru să se modifice.Aceste vartabile nedeterminate se numesc grade de libertate sau varianţa sistemului (l).Numărul gradelor de libertate este egal cu numărul factorilor variabili (T,P,concentraţie etc.) care trebuie fixaţi pentru definirea completă a sistemului în echilibru.In acest caz vom avea,

$l + (f-1)c = f(c-1) + 2$ de unde rezultă,

$l = c + 2 - f$ Numărul maxim de faze se realizează la sistemele invariante,cînd $l = 0$ şi $f = c + 2$

In acest ddz nu se mai poate modifica nici un parametru fără a modifica numărul fazelor în echilibru fără a provoca

dispariţia unor faze.Sistemele cu un singur component pot avea cel mult trei faze în echilibru,însă în acest caz,parametrii de stare (P şi T) sînt determinaţi.Există o singură presiune şi o singură temperatură,la care pot coexista,de exemplu,ghiaţa apa lichidă şi vaporii de apă în echilibru.Sau,dacă sînt în echilibru apa şi gheaţa ($0^{o}C$),atunci presiunea de echilibru a vaporilor de apă este bine determinată.Dacă în sistemul cu un singur component sînt numai două faze în echilibru,atunci există un grad de libertate ($l = 1$),astfel că se poate modifica unul din parametri,cum ar fi temperatura,dar atunci celălalt parametru este univoc determinat;presiunea nu poate fi menţinută constantă sau modificată arbitrar.

In mod asemănător se pot discuta sistemele formate din mai mulţi componenţi.Aşa,de pildă,pentru un sistem format din doi componenţi ($c = 2, f = 1$),sistemul posedă trei grade de libertate, $l = c + 2 - f = 2 + 2 - 1 = 3$ Cele trei grade de liberate sînt,presiunea,temperatura şi compoziţia.

Numărul maxim de faze ce pot coexista în echilibru într-un sistem binar este $f = 4$ şi anume,vaporii,soluţia şi două f faze solide.

Regula fazelor mineralogice

Relaţia $f = c + 2 - l$ permite să se facă aprecieri asupra numărului maxim de faze minerale,care pot să apară într-un sistem natural,dacă numărul componenţilor este cunoscut.

Rezultă că la c = const.,numărul maxim de faze,corespunde condiţiilor cînd sistemul este invariant şi acest număr

scade pe măsură ce creşte varianţa.Geochimistul Goldschmidt (1911) a atras atenţia asupra faptului că echilibrele fazelor miner din sistemele petrografice se realizează în spaţii relativ mari în scoarţă şi că două variabile presiunea şi temperatura,pot varia,între anumite limite,pe verticală.sau pe orizontală,fără ca numărul fazelor să se schimbe.In acest caz, numărul maxim al fazelor mineralemîn rocile aflate la echilibru este: $f_{max.} = c + 2 - 2 = c$,relaţie cunoscută în mineralogie şi geochimie sub numele de legea fazelor mineralogice.Ea arată că numărul maxim al fazelor minerale este egal cu numărul componenţilor.Dacă apar mai multe minerale decît prevede regula lui Goldschmidt trebuie să presupunem că:

Nu avem de a face cu un echilibru propriu-zis;fie că echilibrul este metastabil,fie că avem de a face cu un dezechilibru,sistemul trebuind să fie considerat ca o aglomerare mecanică de roci (roci sedimentare detitrice).

2.Că este vorba de mai multe parageneze care se suprapun şi care sînt în echilibru instabil între ele (echilibru mozaic" Korzhinskii)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Regula lui Horzhinskii(1957)

Korzhinskii a presupus că într-un sistem deschis,trebuie să distingem două tipuri de constituienţi:

1.Constituienţi inerţi care la o temperatură şi presiune date, sînt caracterizaţi prin parametrii lor intensivi,entalpia liberă.Ei nu suferă nici o variaţie,afară de aceea a apariţiei sau dispariţiei lor atunci cînd sistemul primeste sau pierde materie.

2.Constituienţi mobili care,la o temperatură şi presiune date suferă o variaţie susceptibilă de a fi descrisă prin variaţia potenţialului lor chimic.

Constituienţii mobili sînt acei componenţi a sistemului a căror activitate este relativ constantă.Apa,dioxidul de carbon şi alte substanţe volatile trebuie considerate componenţi mobili deoarece presiunile lor parţiale şi deci şi activităţile lor, pot rămîne constante.

12.2.Ecuaţia lui Clapeyron

Pentru procesele reversibile la echilibru,valoarea entalpiei libere este dată de relaţia:

$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad (1)$$

Se poate arăta că la orice trecere la echilibru a unei substanţe dintr-o fază în alta trebuie respectată relaţia:

$$\Delta H = T\frac{dP}{dT}\Delta V \qquad (2)$$

unde:

ΔH - reprezintă căldura transformării de fază vaporizare,topire, sublimare,tranziţie polimorfă etc.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ΔV- variaţia de volum în timpul procesului.

Pentru a deduce ecuaţia (2) să aplicăm ecuaţia entalpiei libere (1) la fiecare din cele două faze.Pentru faza 1

$dG_1 = - S_1dT + V_1dP$ iar pentru faza 2,

$dG_2 = - S_2dT + V_2dP$ Presupunem că în condiţiile determinate de temperatură şi presiune,există echilibru şi că deci $\Delta G = 0$.Dacă $\Delta G = 0$, $dG_1 = dG_2$ şi atunci,

$- S_1dT + V_1dP = - S_2dT + V_2dP$ sau,.

$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)\,dP$ însă $S_2 - S_1 = \Delta S$ şi $V_2 - V_1 = \Delta V$ şi atunci $\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT}$ (3) Prin definiţie $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ şi,prin înlocuiri,ajungem la ecuaţia (2)

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \Delta V \quad (2)$$

Ecuaţiile (2) şi (3) sînt cunoscute sub numele de ecuaţiile lui Clapeyron.Ele stabilesc relaţii între variaţiile de presiune şi temperatură într-un sistem la echilibru şi deci a cărei compoziţie rămîne constantă.Alfel spus,dacă sistemul se află la echilibru şi deci a cărui compoziţie nu poate varia,dacă facem să varieze temperatura cu o cantitate dT,echilibrul se menţine numai dacă şi presiunea variază cu $dP = \frac{\Delta H}{T\Delta V} dT$

Să presupunem de exemplu că variem temperatura,dar presiunea rămîne constantă ($dP = 0$).Relaţia (3) devine $\Delta S = 0$.Dacă $\Delta S \neq 0$ echilibrul se distruge şi sistemul evoluiază în aşa fel încît cel puţin una din fazele constitutive dispare.

Cazuri particulare:

1.Dacă faza care participă la reacţie este gazoasă,este posibil să neglijăm volumul constituienţilor lichizi sau solizi. In acest caz $\Delta V = V_g$ Si dacă asimilăm constituienţii gazoşi

cu un gaz perfect, atunci pentru un mol de gaz perfect avem relaţia

$V_g = \frac{RT}{P}$ şi ecuaţiile (2) şi (3) devin,

$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ şi $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ ecuaţii cunoscute

sub numele de ecuaţiile Claussius-Clapeyron.

2. Dacă la reacţii participă simultan faze solide şi lichide am văzut că valoarea entalpiei libere este dată de relaţia,

$d(\Delta G) = (\Delta V_s)dP_s + (\Delta V_F)dP_F$ în condiţii izoterme (Cap. 8.7)

Putem scrie ecuaţia (2) sub forma:

$$-\frac{\Delta H}{T} dT + (\Delta V_s)dP_s + (\Delta V_F)dP_F = 0 \quad (4)$$

Echilibrul depinde de trei parametri T, P_s, P_F.

Dacă punem condiţia $P_F = \lambda P_s$, ecuaţia (4) devine

$-\frac{\Delta H}{T} dT + \left[(\Delta V_s) + \lambda(\Delta V_F)\right] dP_s = 0$ sau încă

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V_s + \lambda(\Delta V_F)} = \frac{\Delta H}{T\left[(\Delta V_s) + \lambda(\Delta V_F)\right]}$$

Dacă, din contra P_s şi P_F sînt independente, $\lambda = 0$ şi deci

$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{P_F} = \frac{\Delta H}{T(\Delta V_s)}$ ecuaţia lui Poynting - Clapeyron. Ecuaţia lui Clapeyron rămîne valabilă în toate cazurile, cu condiţia să înmulţim volumul fluidului cu factorul $\lambda = P_F / P_s$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12.3.Aplicaţii ale legii fazelor şi ale ecuaţiei lui Clapeyron.

12.3.1.Echilibre în sisteme cu un coponent

O substanţă pură,formată dintr-o singură specie moleculară poate exista în trei stări de agregare:solidă,lichidă şi gazoasă. Pot exista mai multe modificaţii solide,fiecare avînd o anumită structură cristalină.Diagrama de echilibru,între fazele unui sistem format dintr-un singur component este dată în Fig.13

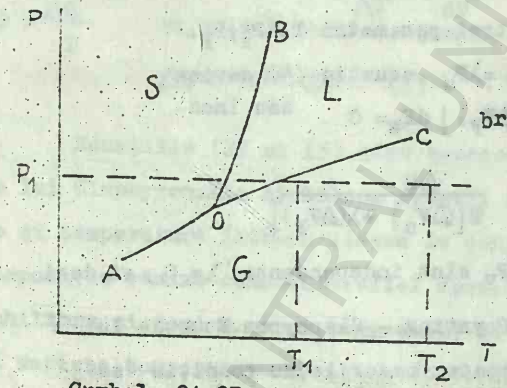


Fig.13.Diagrama de echilibru a unui sistem monocomponent

Curbele OA,OB şi OC împart diagrama în trei domenii corespunzătoare celor trei stări de agregare:solid,lichid şi gaz.Pentru toate punctele figurative cuprinse în cele trei domenii,sistemul este monofazic.Aplicînd legea fazelor se obţine $l = c - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$ Sistemul are două grade de libertate adică este bivariant.In aceste domenii se poate modifica arbitrar atît temperatura cît şi presiunea fără să apară o nouă fază.

Punctele situate pe curbele OA,OB şi OC sînt bifazice,sistemul este monovariant,cum rezultă din legea fazelor $l = 1 - 2 + 2 = 1$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In aceste cazuri se poate modifica arbitrar ... un s gur parametru fie temperatura fie presiunea.Dacă modificăm amb... parametri,una din cele două faze dispare.De exemplu,la o presiune P_1 corespunde o temperatură T_1,la temperaturi mai mari decît T_1 de exemplu T_2,faza lichidă dispare.

Curba OA reprezintă domeniul în care coexistă faza solidă şi cea de vapori;ea se numeste curba presiunii de vapori a solidului sau curba de sublimare.Sublimarea are loc atunci cînd,încălzind un corp solid,se menţine presiunea la o valoare inferioară punctului O,tranziţia de fază are loc direct de la solid la gaz,fără starea intermediară lichidă.

Curba OB reprezintă echilibrul solid - lichid şi poate fi denumită curba de topire.Intr-un proces izobar,în care sistemul bifazic schimbă căldură cu o sursă exterioară,are loc un transfer de masă din faza solidă în faza lichidă atunci cînd sistemul primeşte căldură şi în sens invers cînd sistemul cedează căldură. Temperatura sistemului rămîne neschimbată pînă cînd una din faze dispare.

Temperatura de topire variază mult mai puţin cu presiunea decît temperatura de fierbere,de aceea panta curbei OB este foarte mare.Descresterea temperaturii de topire cu cresterea presiunii este un caz particular întîlnit numai la apă şi alte cîteva substanţe,bismut,stibiu,etc.La apă curba OB este înclinată spre stînga.La majoritatea substanţelor comportarea este inversă.

Curba OC corespunde coexistenţei fazelor lichidă şi gazoasă şi se numeste curba de vaporizare.In mod analog,tranziţiile de fază pot fi operate prin schimb de căldură cu exteriorul;menţinînd constantă valoarea presiunii P_1 în mod automat se mentine constantă şi valoarea temperaturii T_1

BCU/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin presiune se înțelege aici numai presiunea exercitată de vapori nu și presiunea unui eventual gaz insolubil în lichid.

Cele trei curbe OA,OB și OC au un punct comun,denumit punct triplu.El corespunde coexistenței în stare de echilibru a celor trei faze.In punctul triplu O, varianța sistemului este zero,sistemul este invariant: $l = 1 - 3 + 2 = 0$

In sistemele monocomponente,trei faze pot coexista numai la pre siune și temperatură riguros constante.

De exemplu,punctul triplu al apei este $0^{o}C$,cînd presiunea sa de vapori este 4,580 mm Hg (iar punctul critic este $374^{o}C$ la o presiune de vapori de 218 atm.

Dacă substanța considerată poate avea mai mult de trei faze distincte,atunci ea are mai multe puncte triple,anume cele în care coexistă cîte trei din fazele posibile.Aceasta se întîmplă dacă,în stare solidă,substanța poate avea faze care diferă prin structura cristalină.

Diferitele puncte triple sînt cele în care pot exista în echilibru cîte trei din fazele posibile.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să aplicăm ecuaţia lui Clapeyron $H = T \frac{dP}{dT} \Delta V$ echilibrului solid-lichid.Pentru tranziţia de la solid la lichid (curba OB), $\Delta H_t = H_l - H_s$.Diferenţa entalpiilor celor două faze este întotdeauna pozitivă deoarece,topirea unei substanţe solide cristalizate,la temperatura de topire,este însoţită de o creştere a entalpiei,adică de absorbţie de căldură fără ridicarea temperaturii.La solidificarea lichidului,se produce o scădere egală a entalpiei,adică se degajă aceeaşi cantitate de căldură egală cu căldura absorbită la topire.

Variaţia de volum la topire $\Delta V_t = V_l - V_s$ este foarte mică şi are în majoritatea cazurilor o valoare pozitivă,lichidul fiind mai puţin dens decît solidul din care provine.Influenţa presiunii asupra punctului de topire (solidificare) exprimată prin derivata dP/dT este în acest caz foarte mică.Curba OB are o uşoară înclinare spre dreapta faţă de verticală,ridicarea presiunii are ca efect o ridicare a punctului de topire.

Pentru curba de vaporizare OC, $\Delta H_v = H_g - H_l$, H_v reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru vaporizarea unui mol de substanţă la temperatura T,constantă.Căldura de vaporizare, constă din energia absorbită pentru învingerea forţelor de atracţie intermoleculare din lichid şi din lucrul mecanic produs la destinderea vaporilor pentru învingerea presiunii atmosferice

Căldura de vaporizare H_v este o mărime pozitivă care scade cu ridicarea temperaturii,anulîndu-se la punctul triplu.Diferenţa $\Delta V = V_g - V_l$ este foarte mare la temperaturi mici,scade cu temperatura şi se anulează la punctul triplu.Raportul dP/dT fiind foarte mic,panta curbei de fierbere va fi mult mai mică

decît a celei de topire.In cazul echilibrului lichid-vapori ecuaţia lui Clapeyron se poate simplifica;deoarece $V_g \gg V_l$, diferenţa V se poate înlocui cu V_g.Considerînd vaporii ca gaze ideale, $V_g = RT/P$,se obţine:

$dP/P\ dT = \Delta H_v/RT^2$ sau $d\ \ln P/dT = \Delta H_v/RT^2$, unde ΔH_v este căldura molară de vaporizare,iar P presiunea de vapori.

Prin integrare se obţine ecuaţia presiunilor de vapori

$\ln P = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta H_v/RT^2)\ dT$,ecuaţie care permite evaluarea presiunilor de vapori ale lichidelor.Căldura de vaporizare, depinde de temperatură după legea lui Kirehhoff:

$$\Delta H_{v,T} = \Delta H_{v,T_o} + \int_{T_o}^{T} Cp\ dT \quad \text{unde,}$$

$\Delta H_{v,T_o}$ - este căldura de vaporizare la temperatura de referinţă, T_o

ΔH_v - este căldura de vaporizare la o temperatură oarecare T.

ΔCp - este diferenţa capacităţilor calorice în starea de vapori şi în stare lichidă $\Delta Cp = Cp_v - Cp_l$

Curba de sublimare OA are o formă asemănătoare cu curba presiunii de vapori OC.V_g fiind mult mai mare decît V_s,temperatura de transformare va creşte întotdeauna cu presiunea.Ca şi în cazul curbei presiunii de vapori,raportul dP/dT fiind foarte mic panta curbei de sublimare va fi mult mai mică decît panta curbei de topire.In punctul triplu O,$\Delta V = V_g - V_l$ pentru curba OC şi $\Delta V = V_g - V_s$ pentru curba OA.Deoarece V_l şi V_s diferă foarte puţin între ele, V are sensibil aceeaşi valoare.

Entalpia de sublimare H_{sb} poate fi egalată cu suma entalpiilor de vaporizare şi topire,luate la aceeaşi temperatură

$$\Delta E_{sb} = \Delta H_v + \Delta H_t$$

Urmează că entalpia ΔH este sensibil mai mare pentru curba de sublimare.

12.3.2. Transformări solid $\rightleftharpoons$ solid

Să aplicăm ecuaţia Clapeyron $\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT}$ la echilibru

$$m_1M_1 + m_2M_2 \rightleftharpoons m_1'M_1' + m_2'M_2' + \ldots$$

M fiind constituienţii reacţiei în fază solidă. Ca exemplu poate servi reacţia:

$$\underset{\text{Nefelin}}{NaAlSiO_4} + \underset{\text{Albit}}{NaAlSi_3O_8} \quad \underset{\text{Jadeit}}{2NaAl(SiO_3)_2}$$

In cazul acestor tipuri de reacţie, volumul de transformare $V_{trans.}$ şi entropia de transformare $S_{trans.}$ sînt puţin influenţate de temperatură şi de presiune. Raportul $\Delta S_{trans.}/\Delta V_{tran}$ este practic constant, ceeace face ca liniile monovariante de echilibru din diagramele T - P să fie drepte, cu pante constante.

In cele mai multe cazuri, panta curbei monovariante este pozitivă, înclinările dreptelor fiind funcţie de valorile volumelor şi entropiilor de transformare. In tabelul 3 sînt date : valorile $\Delta V_{trans.}$, $\Delta S_{trans.}$, gradientul dP/dT, precum şi presiunile de echilibru P_e^o la temperatura standard de 298 K pentru cîteva transformări solid solid. (Marin Seclăman „Introducere în termodinamica sistemelor şi proceselor minerale" Ed. Acad. RSR Buc. 1981 pg. 112, valori calculate din tabelele lui Robie şi Waldbaum, 1968).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul Nr.3

Mărimile $\Delta V_{trans.}$, $\Delta S_{trans.}$, dP/dT şi presiunea de echilibru P_e^o, la temperatura de 298 K

Transformarea	$\Delta V_{transf.}$ cm³/mol	$\Delta S_{transf.}$ u.e.	dP/dT Bari/K	P_e^o atm.
Grafit ⇄ diamant	- 1,9	- 1,1	24,0	15,1
Calcit ⇄ aragonit	- 2,78	- 1,1	16,4	3,7
Nefelin + albit ⇄ 2 jadeit	-32,4	-14,7	17,9	3,4
Albit ⇄ jadeit + cuart	-16,5	- 7,9	19,8	4,3

Pe baza acestor valori, în Fig.14 sînt trasate curbele monovariante de echilibru ale celor patru transformări consemnate în tabel, pentru a arata creşterea liniară a presiunii de echilibru cu temperatura.

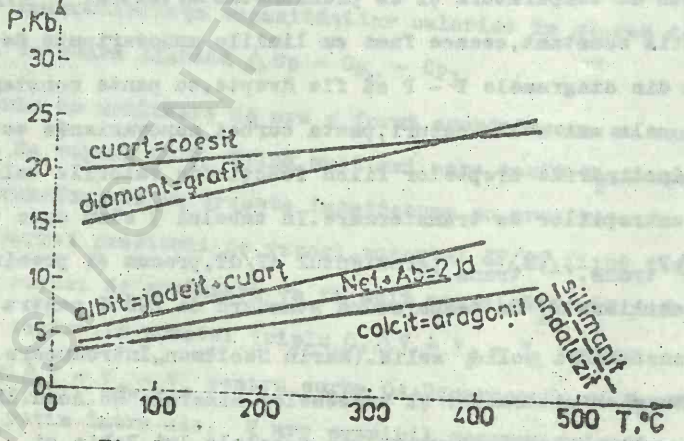


Fig.14. Curbele T - P de echilibru ale cîtorva transformări de tip solid ⇄ solid

12.3.3.Determinarea temperaturii de echilibru a fazelor.

Din ecuaţia lui Clapeyron $\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT}$ rezultă că,dacă se cunoaşte temperatura de echilibru între fazele 1 şi 2,la o presiune dată,se poate determina temperatura de echilibru pentru orieare altă,presiune, cu condiţia să se cunoască diferenţele ΔS sau ΔH şi ΔV dintre faze.In cele ce urmează,se va arata că dacă,în afară de aceste mărimi se cunoaşe şi diferenţele $\Delta G = G_2 - G_1$,se poate determina relativ usor temperatura de echilibru la o presiune dată.

Să presupunem că fazele 1 şi 2 au entropiile S_1 şi S_2 şi că $S_1 < S_2$;la temperatura standard T_o,faza 1 este stabilă,iar faza 2 este instabilă,adică la temperatura T_o energiile libere ale celor două faze sînt în relaţia $G_1 < G_2$.

Diferenţa $G_2 - G_1 = \Delta G^o$ se poate determina prin mai multe metode,dar cele mai simple sînt acelea care se bazează pe energiile libere de formare G_f,eventual pe entalpiile de formare H_f şi entropiile fazelor 1 şi 2.Plecînd de la definiţia energiilor libere de formare,se poate demonstra usor că:

$\Delta G = G_2 - G_1 = (G_f)_2 - (G_f)_1$ Deoarece $G = H - TS$ ecuaţia se poate scrie:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S$$

Diferenţa ΔH poate fi calculată cu ajutorul entalpiilor de formare: $\Delta H = H_2 - H_1 = (H_f)_2 - (H_f)_1$,iar diferenţa $\Delta S = S_2 - S_1$ .Deci,dacă ne sînt date valorile standard pentru G_f^o , H_f^o ,S^o se poate calcula diferenţa ΔG^o.Pentru calculul

lui ΔG la alte temperaturi şi presiuni trebuie să se aibă în vedere că,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (11^e) \text{ şi că } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (12^e)$$

(tabelul 2). De aici deducem că,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ şi } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

Pentru orice temperatură şi presiune, valoarea lui ΔG va fi:

$$(\Delta G)^{T,P} = \Delta G^o - \int_{T_o}^{T} S\, dT + \int_{P_o}^{P} \Delta V\, dP$$

La presiune constantă, $(\Delta G)^T = \Delta G^o - \int_{T_o}^{T} S\, dT$

Admiţînd că la T_o diferenţa $G_2 - G_1$ este pozitivă, faza 1 este mai stabilă şi că $S_2 > S_1$, creşterea temperaturii determină o micşorare continuă a diferenţei ΔG, aşa cum se vede din Fig.15.

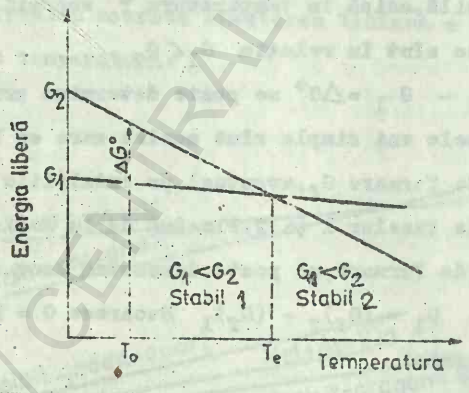


Fig.15. Variaţia izobară a energiilor libere ale fazelor 1 şi 2 funcţie de temperatură ($S_2 > S_1$)

La temperatura de echilibru T_e, energiile libere ale

fazelor 1 şi 2 devin egale şi deci diferenţa ΔG la temperatura de echilibru este nulă. De aceea, pentru temperatura de echilibru avem:

$$\Delta G^{T_e} = \Delta G^{\circ} - \int_{T_o}^{T} \Delta S \, dT = 0 \quad \text{sau}$$

$$\Delta G^{\circ} = \int_{T_o}^{T_e} \Delta S \, dT = \overline{\Delta S} \, (T_e - T_o)$$

relaţie, care permite calculul temperaturii de echilibru:

$$T_e = T_o + \frac{\Delta G^{\circ}}{\overline{\Delta S}}$$ unde $\overline{\Delta S}$ este media diferenţei $S_2 - S_1$, pe intervalul dintre temperatura iniţială T_o şi temperatura T_e. Avîndu-se în vedere că în multe cazuri diferenţa ΔS este puţin influenţată de temperatură, la calculele estimative, în locul valorii medii $\overline{\Delta S}$ se poate folosi diferenţa ΔS°, de la condiţiile standard.

In cazul cînd nu se cunosc valorile ΔG°, temperatura de echilibru se deduce din diferenţele de entalpie.

Plecînd de la ecuaţia $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ la echilibru $\Delta G = 0$ deci, $\Delta H^{T_e} - T_e \Delta S^{T_e} = 0$ Aproximînd $\Delta H^{T_e} = \Delta H^{\circ}$ şi $\Delta S^{T_e} = \Delta S^{\circ}$ rezultă că $T_e = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$

De exemplu în cazul sistemului calcit-aragonit,

$\Delta G^{\circ} = (G_f^{\circ})_{aragonit} - (G_f^{\circ})_{calcit} = -230$ cal./mol

$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{aragonit} - S^{\circ}_{calcit} = 1$ cal/mol

$\Delta H^{\circ} = (H_f^{\circ})_{aragonit} - (H_f^{\circ})_{calcit} = 68,15$ cal/mol

$$T_e = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} = 68,15/1 = 68,15 \text{ K}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12.3.4.Determinarea presiunii de echilibru a fazelor

Să presupunem că fazele 1 şi 2,care pot trece una în alta prin variaţiile de presiune,se caracterizează prin volumele $V_1 > V_2$.Să presupunem că $G_1^o > G_2^o$ şi deci $G_2^o - G_1^o = \Delta G^o \neq 0$

In condiţii izoterme mărind presiunea,energiile libere G_1 şi G_2 vor creşte în ritmuri diferite,proportional cu volumele molare V_1 şi V_2.Pe o diagramă G - P,variaţia celor două energii libere cu presiunea apare ca două drepte cu pante diferite, care se intersectează la presiunea de echilibru P_e.

Pentru o presiune oarecare,

$$\Delta G^P = \Delta G^o + \int_{P_e}^{P} \Delta V \, dP \qquad (1)$$

iar la presiunea de echilibru, $\Delta G^o = -\int_{P_o}^{P} \Delta V \, dP \qquad (2)$

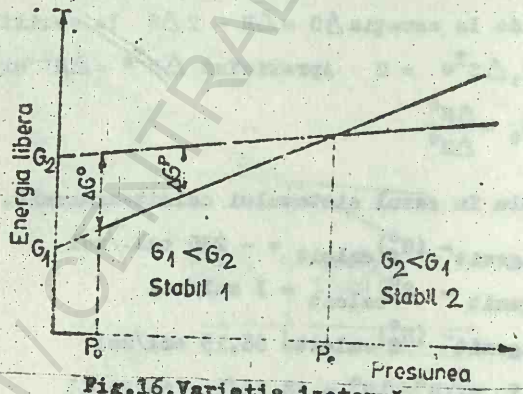


Fig.16.Variaţia izotermă a energiei libere cu presiunea

Dacă ambele faze 1 şi 2 sînt solide sau lichide,diferenţa

ΔV nu este influenţată de presiune. Pentru fazele condensate, prin integrarea ecuaţiei (2), se obţine:

$$\Delta G^0 = -\Delta V(P_e - P_o) \quad \text{de unde}$$

$$P_e = \frac{-\Delta G^0}{\Delta V} + P_o$$

In cazul în care una din faze este gazoasă iar cealaltă solidă sau lichidă, diferenţa ΔV este practic egală cu volumul fazei gazoase:

$$\Delta V = V_{2(cond)} - V_{1(gaz)}$$

La presiuni nu prea înalte, în cazul unui gaz perfect,

$$\Delta V = V_{gaz} = nRT/P \quad \text{de aceea,}$$

$$\Delta G^0 = -\int_{P_o}^{P_e} V\,dP = -\int_{P_o}^{P_e} V_{gaz}\,dP = -nRT \ln P_e/P_o$$

Luînd P_o = 1 atm., $\Delta G^0 = -nRT \ln P_e$ de unde,

$$\ln P_e = \frac{-\Delta G^0}{nRT} \quad \text{sau} \quad P_e = 10^{-\Delta G^0/2,3\,nRT}$$

In cazul presiunilor mari se calculează fugacitatea de echilibru, f_e adică,

$$\ln f_e = \frac{-\Delta G^0}{nRT} \quad \text{sau} \quad f_e = 10^{-\Delta G^0/2,3\,nRT}$$

Transformarea fugacităţii de echilibru în valori de presiune se face utilizînd coeficienţii de fugacitate, specifici fiecărei faze gazoase şi a căror valori sînt tabelate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12.3.5.Relaţia dintre temperatura de echilibru a fazelor şi concentraţie

Să admitem că o substanţă monocomponentă „i" se găseşte în fazele 1 şi 2 aflat în echilibru,la temperatura T_e.Să admitem că substanţa „i" din faza 2 de înaltă temperatură,are posibilitatea să-şi schimbe independent concentraţia,dizolvînd o altă substanţă,în timp ce faza 1,de joasă temperatură,rămîne pură.Ca exemplu,poate servi sistemul bifazic format din topitură şi faza solidă.Topitura poate prelua uşor un alt component în timp ce faza solidă corespondentă îşi păstrează chimismul constant.Schimbarea independentă a concentraţiei substanţei „i" în faza 2 modifică temperatura de echilibru.Pentru a găsi relaţia dintre temperatura de echilibru T_e şi concentraţia componentului „i" exprimată în fracţii molare X_i putem raţiona în felul următor:

La temperatura iniţială de echilibru entalpiile libere ale componentului „i" în cele două faze 1 şi 2 sînt egale $G_i^1 = G_i^2$ sau $n\mu_i^1 = m\mu_i^2$,unde n şi m sînt coeficienţii stoichiometrici ai componentului „i" în cele două faze, μ_i fiind potenţialele chimice corespunzătoare.Dacă n ≠ m = 1 relaţia devine, $\mu_i^1 = \mu_i^2$ Schimbînd izobar temperatura,potenţialele chimice se modifică proportional cu entropiile S_i^1 şi S_i^2 adică,

$$d\mu_i^1 = -S_i^1 dT \quad \text{şi} \quad d\mu_i^2 = -S_i^2 dT$$

Dacă simultan cu schimbarea temperaturii se schimbă şi concentraţia X_i^2 a componentului i în faza 2,variaţia μ_i^2 va fi:

$du_i^2 = - S_i^2 dT + RT \, d\ln X_i^2$ Pentru păstrarea echilibrului dintre fazele 1 şi 2, pe parcursul schimbării temperaturii şi concentraţiei X_i^2 este necesar să se respecte egalitatea: $du_i^1 = du_i^2$ sau $- S_i^1 dT = S_i^2 dT + RT \, d\ln X_i^2$

de unde, $\frac{dT}{d\ln X_i^2} = \frac{RT}{S_i^2 - S_i^1}$ sau $\frac{dT}{dX_i^2} = \frac{RT}{S_i^2 - S_i^1} X_i^2$

Această relaţie stabileşte variaţia temperaturii de echilibru a fazelor 1 şi 2, în funcţie de concentraţia componenţilor în faza 2. Pot exista trei cazuri:

1. Dacă entropia componentului „i" în faza 2 este mai mare decît în faza 1, diferenţa $S_i^2 - S_i^1$ este pozitivă, scăderea concentraţiei lui i în faza 2 atrage după sine micşorarea temperaturii de echilibru.

2. Din contra, dacă faza 1 este de temperatură joasă, ea asigură o miscibilitate a componentului i cu alte substanţe, iar faza 2 îşi păstrează chimismul constant, temperatura de echilibru creşte cu diluţia componentului i în faza 1.

3. Dacă ambele faze 1 şi 2 asigură o miscibilitate identică a componentului i cu alte substanţe, adică dacă $dX_i^1 = dX_i^2$, temperatura de echilibru nu se schimbă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12.3.6.Adîncimea de echilibru a fazelor minerale în spaţiul geologic

Condiţiile temperatură,presiune de echilibru ale anumitor faze,indicate de curbele monovariante,se realizează în spaţiul geologic în puncte bine definite.Pe verticala unui anumit loc din spaţiul geologic,condiţiile T - P de echilibru ale fazelor date corespund unei adîncimi h,adîncimea de echilibru.La adîncimi diferite de h_e,fazele,chiar dacă întîmplător coexistă,nu se găsesc în echilibru,pentru că numai unele dintre ele sînt stabile,celelalte fiind metastabile,tind ca,în decursul timpului să treacă în faze stabile.

Adîncimea de echilibru are o reală importanţă geologică în primul rînd pentrucă, ea introduce un element de discontinuitate în spaţiul geologic;în al doilea rînd,pentrucă transformările de fază,în cazul că sînt declanşate de variaţiile în timp ale factorilor T şi P,se localizează de o parte şi de alta a adîncimii de echilibru.

Din acest punct de vedere,adîncimea h_e,poate fi considerată locul cu mare sensibilitate la variaţiile în timp ale temperaturii şi presiunii.

Pentru determinarea adîncimii de echilibru,trebuie să se cunoască,pe de o parte,diagramele de echilibru ale fazelor care ne interesează,iar pe de altă parte,gradienţii geotermici verticali.

Punînd pe aceeaşi diagramă T - P atît gradientul geotermic vertical cît şi curba monovariană de echilibru a unor faze date, se pot obţine două situaţii:

1.Curba gradientului geotermic nu intersectează curba de echilibru a fazelor.Aceasta înseamnă că în spaţiul geologic în condiţiile unui gradient geotermic normal,nu se realizează condiţia de echilibru a fazelor,sau,altfel spus,că spaţiul geologic nu asigură condiţia de stabilitate decît a uneia dintre faze.In Fig.17 în tot spaţiul geologic se asigură condiţia de stabilitate a fazei 1,

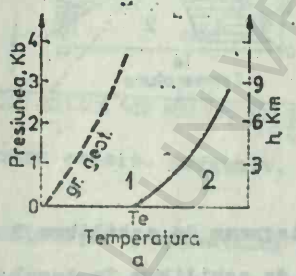


Fig.17.Relaţia temperatură presiune, adîncime de echilibru în cazul cînd gradientul geotermic normal nu intersectează curba monovariantă de echilibru.

2.Curba gradientului geotermic intersectează curba monovariantă de echilibru într-un punct,care corespunde adîncimii de echilibru h_e.In spaţiul geologic de la $h = 0$ pînă la $h = h_e$, se realizează condiţiile de stabilitate ale uneia dintre faze, respectiv 1,iar în spaţiul $h > h_e$ se realizează condiţiile

de stabilitate pentru cealaltă fază, respectiv 2. Punctul h_e este singurul loc pe verticală unde sînt stabile ambele faze 1 şi 2; adîncimea acestui punct poate fi citită direct pe diagramă Fig-18

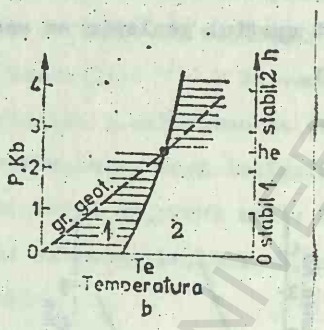
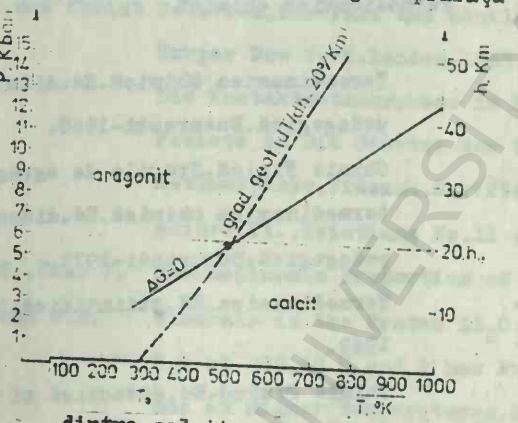


Fig.18. Diagrama de echilibru T - P adîncime de echilibru în cazul cînd gradientul geotermic normal intersectează curba de echilibru a fazelor 1 şi 2.

Un caz concret este dat în diagrama din Fig.19 din care se deduce adîncimea de echilibru pentru sistemul calcit - aragonit, în ipoteza gradientului geotermic de 20°/Km şi cînd panta curbei monovariante este dP/dT = 14,7 bari/grad.

Se observă că adîncimea de echilibru a unei faze depinde de panta gradientului geotermic. De aceea, datorită faptului că gradientul geotermic se schimbă de la un loc la altul, în diferite puncte dintr-o regiune dată, adîncimile h_e, pentru aceeaşi

pereche de faze,diferă de la un loc la altul.Locul geometric al tuturor adîncimilor h_e,dintr-o regiune dată,reprezintă suprafaţa de echilibru a fazelor,adică geosuprafaţa de echilibru.



dintre calcit- aragonit.

Datorită variabilităţii gradientului geotermic,geosuprafaţa de echilibru este neregulată şi ea nu trebuie confundată nici cu suprafaţa izobatică,(suprafata de egală adîncime)nici cu suprafaţa izobară şi nici cu suprafata izotermă din spaţiul geologic.Dacă în spaţiul geologic dat s-a atins într-adevăr echilibrul termodinamic şi nu mai există stări minerale metastabile,geosuprafaţa de echilibru corespunde unei suprafete de discontinuitate fizică,deoparte şi de alta a acestei suprafeţe se găsesc faze izochimice,dar cu proprietăţi fizice diferite.

Pentru precizarea unei geosuprafete de echilibru,dintr-o regiune dată,este suficient să cunoaştem gradienţii geotermici în diversele puncte ale acelei regiuni,precum şi modul cum variază adîncimile h_e,în funcţie de variaţia gradienţilor geotermici.

B I B L I O G R A F I E

Termodinamică chimică

Akopian A.A. — Termodinamica Chimică.Ed.didactică şi pedagogică.Bucuresti-1968.

Cădariu I. — Chimie Fizică.Stările de agregare şi termodinamica chimică.Ed.didactică şi pedagogică.Bucuresti-1971.

Fermi Enrico. — Termodinamica.Ed.ştiinţifică.Bucuresti-1969.

Niac Gavril — Chimie Fizică.Ed.didactică şi pedagogică Bucuresti-1966.

Oniciu L.şi Zsako I. — Chimie Fizică.Stările deagregare şi termodinamica chimică.Ed.tehnică. Bucuresti-1968.

Sternberg S.şi Daneş F. — Termodinamica Chimică Aplicată.Ed.Acad. R.S.R.Bucuresti-1978.

Tiţeica Serban — Termodinamica.Ed.Acad.R.S.R.Bucuresti-1982

Aplicaţiile termodinamicii în mineralogie şi petrografie

Brown T.H and Greenwod H.j. — Aplication of Thermodinamics to Petrology and Ore Deposits.Ed.H.J. Greenwood.Vancouver-1977

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulan A.G. Metodî Termodinamiki v Mineralogii. Izd.Nedra,Leningrad-1974.

Garrels R.M. and Christ C.L. Solution,Minerals and Equilibria.Ed. Harper New York.London-1965.

Goldschmidt Die Kontaktmetamorphose im Kristiania-Febiete in Die Gesetze der Gesteinmetamorphose,Vidensk.Skrifter I.Mat. naturv.Kl.,Kristiana No.11 et No.20

Hemingway B.S.,Haas J. L. and Robinson G.R. Thermodinamic Properties of Selected Minerals in the System Al_2O_3-CaO-SiO_2-H_2O at 298,15 K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures.Geological Survey Bulletin 1544 Washington,1982.

Kern R.and Weisbord A. Termodinamique de Base pour Mineralogistes,Petrographes et Geologues.Ed. Masson,Paris-1964.

Kerzhinskii P.S. Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenis of Minerals,1959.

Laffitte P. Introduction a l'etude des roches metamorphiques et des gites metalliferes Ed.Masson,Paris-1957.

Robice R.A.,Hemingway B.S. and Fisher J.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures.Geological Survey Bulletin 1452, Washington-1978.

Smith Gerden Phisical Geochemistry.Ed.Addison Wesley Publishing Company London 1963

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Steclaci Livia — Geochimie şi Prospecţiuni Geochimice. Universitatea din Bucuresti -1977.

Seclăman Marin — Introducere în Termodinamica Sistemelor şi Proceselor Minerale.Ed.Acad.R.S.R.Bucuresti - 1981.

Seclăman Marin — Termodinamica Proceselor Geologice. Universitatea din Bucuresti-1976.

Vud B. şi Freizer D. — Osnovî Termodinamiki dlia Geologov. Izd.Mir Moscva -1981.

Spravocnik po Fiziceskim Svoistvam Mineralov i Gornîh Porod pri Vîsokin Termodinamiceskih Parametrah. Izd.Nedra - 1978.

Calcule şi probleme

Ignat Margareta — Intrebări şi Exerciţii de Termodinamică şi Fizică Statistică.Ed.Stiinţifică şi Enciclopedică.Bucuresti-1981.

Karapetianţ M.H. — Exemple şi Probleme de Termodinamică Chimică.Ed.tehnică Bucuresti-1955.

Landauer O.,Geana D. şi Iulian O. — Probleme de Chimie Fizică.Ed.didactică şi pedagogică,Bucuresti-1978.

Landolt-Bornstein — Zahlenwerte und Funktionen,II-Band, 4-Teil,Berlin,Göttingen-Heidelberg, Springer Verlag,1961.

Niac G.,Voiculescu V., Bîldea I.Preda Mircea — Formule,Tabele,Probleme de Chimie Fizică.Ed.Dacia Cluj-Napoca-1984.

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tarhon A. şi Popa M. Aplicaţii de Calcul în Chimia Fizică.Ed.tehnică.Bucuresti-1983.

Tarhon Ana Elemente Teoretice şi Aplicaţii Numerice în Chimia Fizică.Ed.tehnică Bucuresti-1987.

Universitatea Al. Ioan Cuza
Biblioteca de Matematică
Cartea ... Preţul
Ocu Univ. 8,50

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CENTRUL DE MULTIPLICARE AL
UNIVERSITATII "AL.I.CUZA"IASI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LEI, 8 50

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY